ZEITSCHRIFT

für

Elektrochemie

und

angewandte physikalische Chemie.

Herausgegeben

von der

Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

und geleitet von

Professor Dr. R. ABEGG und **Dr. HEINRICH DANNEEL**
in Breslau, in Friedrichshagen.

Zwölfter Jahrgang. 1906.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 5. Januar 1906. Nr. 1. (S. 1—24.)

MITTEILUNG DER MAASSEINHEITEN-KOMMISSION, DEN NUMERISCHEN WERT DER GASKONSTANTE BETREFFEND.

Auf Grund der Vorarbeiten von Daniel Berthelot und W. Nernst (vergl. diese Zeitschrift **10**, 621 u. 629 [1904]) und auf Grund der Verhandlungen und Beschlüsse der Maasseinheiten-Kommission und der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (vergl. diese Zeitschrift **11**, 537 u. 540 [1905]) empfiehlt die Maasseinheiten-Kommission der Deutschen Bunsen-Gesellschaft folgende numerische Werte für die Gaskonstante R zu verwenden:

$R = 0{,}8316 \cdot 10^8$, wenn als Einheit der Arbeit das Erg gewählt wird,

$R = 0{,}0821$, wenn als Einheit der Arbeit die Literatmosphäre gewählt wird,

$R = 1{,}985$, wenn als Einheit der Arbeit die Grammkalorie gewählt wird.

Zur näheren Erläuterung sei hinzugefügt, dass die Gleichung für ideale Gase

$$pv = \nu RT$$

lautet, worin v das Volumen von ν Molen eines idealen Gases bei der absoluten Temperatur T ($= 273 + t$ Celsiusgraden) und dem Drucke p bedeutet. Da pv eine Arbeitsgrösse vorstellt, so genügt es, die Einheit der Energie anzugeben, um das jeweilig benutzte Maasssystem zu kennzeichnen. Beim Druck einer Atmosphäre ($= 1033{,}3$ g/qcm) und bei $T = 273$ (Temperatur des schmelzenden Eises) wird pro Mol $v = 22{,}412$ Liter. Die Grammkalorie bezieht sich auf 15^0.

Der Wert der elektrolytischen Gaskonstante, welche z. B. in der Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{c}$$

vorkommt, ergibt sich, wenn für F der bereits früher (vergl. diese Zeitschr. **9**, 686 [1903]) angenommene Wert von 96540 Coulombs eingesetzt wird, zu

$$\frac{R}{F} = 0{,}861 \cdot 10^{-4},$$

falls man die elektromotorische Kraft in Volt ausdrücken will. In der folgenden Tabelle befinden sich in der zweiten Kolumne die Werte von $\frac{RT}{F}$ für einige Temperaturen und in der dritten Kolumne die Werte von $2{,}3026 \frac{RT}{F}$, welcher Ausdruck in der Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} 2{,}3026 \, {}^{10}\log \frac{C}{c}$$

vorkommt.

T	$\frac{RT}{F}$	$2{,}3026 \frac{RT}{F}$
1	0,0000861	0,000 1983
273	0,02351	0,054 14
273 + 18	0,02506	0,057 71
273 + 25	0,02566	0,059 09
273 + 30	0,02609	0,060 08

Schliesslich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass in der bekannten thermodynamischen Formel

$$Q = RT^2 \, 2{,}3026 \frac{d \, {}^{10}\log K}{dT}$$

(Q Wärmemenge, K Gleichgewichtskonstante) der Ausdruck

$$2{,}3026 \, R = 4{,}571$$

beträgt, wenn man Q in Grammkalorien auszudrücken wünscht, so dass z. B. wird:

für $T =$	$2{,}3026 \, RT^2$
273^0	340 700 cal
$273 + 18^0$	387 100 „
$273 + 25^0$	405 900 „

Die Maasseinheiten-Kommission
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft,
i. A.: W. Nernst.

MITTEILUNG DER MAASSEINHEITEN-KOMMISSION, DIE ZÄHLUNG DER ELEKTRODENPOTENTIALE BETREFFEND.

Da über die Zählung der Elektrodenpotentiale eine Einigung noch nicht zu stande gekommen ist, so empfiehlt die Maasseinheiten-Kommission, um nach Möglichkeit Verwechselungen vorzubeugen, dass man stets zunächst die elektromotorische Kraft der direkt gemessenen galvanischen Kette angeben und dann erst etwaige Einzelpotentiale berechnen möge. In dieser Beziehung sei daran erinnert, dass nach früheren Beschlüssen (vergl. diese Zeitschrift **9**, 686 [1903]) mit ε_h das Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode, mit ε_c das Potential gegen eine normale Kalomelelektrode zu bezeichnen ist.

Die Maasseinheiten-Kommission
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft,
i. A.: W. Nernst.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE SEITEN DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Walther Löb.*

Jeder chemische Vorgang hat seine rein chemische Seite, d. h. er bietet präparative, analytische oder synthetische Aufgaben, und seine physikalisch-chemische Seite. Nur die Problemstellung und die zur Lösung des Problems verwandte Methodik lassen bald die eine, bald die andere mehr in den Vordergrund treten. Ob daher chemische Untersuchungen mehr Interesse für den reinen oder für den physikalischen Chemiker besitzen, hängt einerseits von Problemstellung und Methodik ab, anderseits auch von der chemischen Durchbildung des Chemikers, die häufig einer Teilung des Interesses an seiner Gesamtwissenschaft widerstrebt.

Es ist also gar nicht möglich, die Frage, gehört die organische Elektrochemie mehr zur reinen oder zur physikalischen Chemie, konkludent zu beantworten. Sie zerfällt in eine ganze Reihe von Fragen, teils subjektiver, teils objektiver Natur. Nur die der letzteren Art möchte in folgendem kurz erörtern.

1.

Zunächst wäre es nötig, genau zu bestimmen, was die physikalische Chemie im Gegensatz zur reinen Chemie ist. Das ist nicht leicht, weil im Wesen ein solcher Gegensatz nicht existiert, also nur eine zweckmässig gewählte Definition Grenzen zu ziehen gestattet. Im allgemeinen Sinne darf man wohl sagen, dass die physikalische Chemie ihre Probleme in den Beziehungen der physikalischen Energieen (Bewegung, Wärme, Elektrizität, Strahlen) zur chemischen Energie sucht. Dann gehört ohne weiteres die ganze organische Elektrochemie zur physikalischen Chemie. Denn sie hat die bestimmte Aufgabe, die gegenseitigen Beziehungen zwischen elektrischer Energie und Reaktionsverlauf, d. h. der Aeusserung der chemischen Energie bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen festzustellen. Aber weniger diese allgemeine Definition als die spezielle Problemstellung und Methodik sind geeignet, den heutigen Stand darzulegen.

Es ist kein Zweifel, dass bei ausschliesslicher Berücksichtigung der präparativen Seite der organischen Chemie kein wesentlicher Unterschied besteht, ob man eine Reaktion mit Hilfe von Wärme, Druck oder elektrischer Energie bewerkstelligt, und ob die Reaktionsgemische, die chemisch untersucht werden, sich vorher in einem Siedekolben, einem Einschlussrohr oder einer Pukallschen Tonzelle befanden, ob man ein Drahtnetz, das Wärme zuführt, unter das Becherglas, oder ein Drahtnetz, das Elektrizität zuführt, in das Becherglas gesetzt hat; es besteht auch kein wesentlicher Unterschied darin, ob man im ersteren Falle auf das Thermometer, im letzteren auf das Ampèremeter blickt. Beschränkt man die organische Elektrochemie nur auf die präparativen Zwecke, dann besitzt sie freilich für den physikalischen Chemiker nicht mehr Interesse, als die reine Chemie — also hoffentlich ein recht grosses.

Sobald man aber den Versuchsbedingungen Aufmerksamkeit schenkt, tritt die physikalisch-chemische Seite mit in den Vordergrund.

Da der rein chemische Effekt, d. h. die Stoffveränderung, lange Zeit das Hauptaugenmerk der Chemiker auf sich zog, so kam den Versuchsbedingungen vielfach keine eigene, wissenschaftliche Bedeutung zu; sie bilden in der Wiedergabe der Resultate die Rezeptvorschriften zur Erreichung eines bestimmten Zweckes. Empirisch gefunden wurden sie zunächst als ungeordnete Erfahrungen dem wissenschaftlichen Ergebnis beigefügt und von der reinen Chemie gleichsam absorbiert. So ging es mit den Katalysatoren, den bequemen Hilfsmitteln für bestimmte Reaktionen, so begann die Elektroanalyse, so auch die organische Elektrochemie. Es liegt mir nichts ferner, als derartigen Untersuchungen, die das Material für wissenschaftliche Angriffspunkte geben, den Wert abzusprechen; im Gegenteil, sie sind für den Anfang zweifellos notwendig — für den Anfang, heute aber befinden wir uns in der Fortsetzung.

2.

Die Affinität oder chemische Verwandtschaft musste so lange ein vieldeutiges, umstrittenes Wort bleiben, als es unmöglich blieb, sie zu messen. Die Unterordnung dieses Begriffes unter das Energieprinzip gestattete zunächst eine schärfere Wortdefinition, indem man den unklaren Ausdruck „Affinität" durch den aus Analogiebetrachtungen gewonnenen und daher bestimmteren Ausdruck des chemischen Potentials ersetzte. Das chemische Potential soll eine Wechselbeziehung zwischen mindestens zwei Substanzen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, bezeichnen; es ist immer eine Potentialdifferenz. Der Ausgleich dieser Differenz bedingt eine Veränderung der energetischen und stofflichen Verhältnisse, die zur Zeit meist eine getrennte Betrachtung erfordern.

Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie kann man die dynamische oder energetische Seite eines chemischen Vorganges aus den bei den Umwandlungserscheinungen auftretenden, messbaren Energieformen bestimmen. Dieses Prinzip findet durch die Ermittelung der Wärmetönung in der Thermochemie, durch die Ermittelung der gewinnbaren und zu leistenden

elektrischen Energie in der Elektrochemie Anwendung.

In der Elektrolyse spielt sich die chemische Arbeit an der Elektrode ab. Diese Arbeit, zu der häufig ein Betrag von äusserer Arbeit (Volumvergrösserung, Drucküberwindung) und von Wärme hinzutritt, wird durch die zugeführte elektrische Energie, d. h. durch das Produkt von Potential und Elektrizitätsmenge bestritten. Die Reaktion besorgen die zur Entladung gelangenden Ionen. Die Elektrizitätsmenge besitzt für ein Grammäquivalent derselben stets denselben Betrag. Deshalb muss die von einem Grammäquivalent Ionen geleistete Gesamtarbeit proportional dem Elektrodenpotential sein. Besteht der Elektrodenvorgang lediglich in chemischen Reaktionen, wie es bei organischen Elektrolysen häufig der Fall ist, so ist mithin das Potential dem Arbeitswert dieser Aenderung proportional. Welche chemischen Produkte im einzelnen Falle entstehen, ist natürlich eine ganz andere Frage. Hierbei tritt der chemisch-individuelle Charakter der reagierenden Stoffe in Erscheinung, die bekannte Tatsache, dass das Endprodukt einer Reaktion, unabhängig von dem Wert der bei ihr auftretenden Energieänderung, stets mit den Ausgangsmaterialien in einem stofflich bestimmten Zusammenhang steht.

Dieser Einblick in die dynamischen Verhältnisse, den die elektrischen Potentialmessungen gestatten, gibt aber gleichzeitig wichtige Beziehungen für den ganz individuellen, stofflichen Ablauf einer Reaktion, wenn ein in bestimmten Phasen sich abspielender Prozess an einer einzelnen Substanz elektrisch durchgeführt wird. Gerade in dieser Beziehung ist die organische Elektrochemie mit der physikalischen Chemie in eine fruchtbare Wechselwirkung getreten. Es handle sich z. B. um die Reduktion des Nitrobenzols, die über die Phasen Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin zum Anilin führt, mit der Möglichkeit mannigfacher Neben- und Zwischenreaktionen. Zur Erreichung jeder einzelnen Phase ist ein bestimmtes Kathodenpotential oder jedenfalls eine Begrenzung des Kathodenpotentials erforderlich, so dass man bei geeigneter Einstellung des letzteren die Phasen und Zwischenprodukte darstellen kann. In diesem Falle und in analogen Fällen umfasst also die dynamische Betrachtung gleichzeitig die individuelle stoffliche. Es ist bekannt, dass Haber physikalisch-chemisch und rein chemisch gleich wertvolle Resultate gewonnen hat.

Aber gerade die etappenreichen Reaktionen der organischen Elektrochemie erhellen von denselben Gesichtspunkten aus noch ein ganz anderes, äusserst wichtiges physikalisch-chemisches und rein chemisches Problem. Man findet, dass die einzelnen Phasen, etwa wieder der Nitrobenzolreduktion, rein chemisch nach Belieben darstellbar sind, wenn man die Reduktion mit Hilfe bestimmter Metalle vollzieht, und dass ähnliches eintritt, wenn man diese Metalle als Elektroden verwendet. So entsteht in saurer Lösung mit Zinn oder an Zinnelektroden glatt Anilin, während der an Platin elektrolytisch entwickelte Wasserstoff ganz anders wirkt und einem weit schwächeren chemischen Reduktionsmittel entspricht; in alkalischen Elektrolyten bildet sich unter bestimmten Verhältnissen an Nickelkathoden Azoxybenzol, an Bleikathoden Azobenzol, bezw. Hydrazobenzol, an Kupferkathoden Anilin. Auch diese Ergebnisse sind, wie experimentell sichergestellt ist, Funktionen des den Metallen erteilten elektrischen Potentials. Man kann durch Herstellung gleicher Potentiale auf verschiedenen Metallen diesen die gleiche reduzierende Fähigkeit geben und in diesem beschränkten Sinne einem Metall eine Eigenschaft eines andern mitteilen, ähnlich wie bei den künstlichen Aktivierungs- und Passivierungsphänomenen. Es schwinden also gleichsam einige stofflich-qualitative Seiten, und an ihre Stelle treten energetisch-quantitative Beziehungen gleichartiger Agentien. Diese Gemeinsamkeit drücken wir schon längst durch die Bezeichnung „Reduktionsmittel“ für eine Reihe von Metallen, wenn sie Bestandteile eines entsprechenden chemischen Systems sind, aus; die allgemeine Fassung findet hier, und zwar besonders im Anschluss an die geeigneten organisch-elektrochemischen Reaktionen, eine präzise, experimentelle Prägung.

Das für die Reduktionsmittel Angedeutete gilt in gleicher Weise für Oxydationsmittel.

3.

Die organische Chemie ist der physikalischen Chemie besonders zu Dank verpflichtet für die wertvollen Hilfsmittel der Konstitutionserforschung, für die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, der Leitfähigkeit, die optischen Methoden u. s. w. Auch nach dieser Richtung hin scheint mir die physikalische Seite der organischen Elektrochemie grossen Nutzen für die organische Chemie zu bieten. Panchaud de Bottens[1]) hat die Potentialänderung bestimmt, die eine Wasserstoffelektrode in Schwefelsäure durch den Zusatz von Körpern der aromatischen Reihe erfährt. Diese „Depolarisationswerte“, unter gleichen Verhältnissen gemessen, sind eine Funktion der chemischen Natur der Depolarisatoren und stehen mit ihrer Zusammensetzung und Konstitution in nahem Zusammenhang. Es ist nach den wenigen bisher erhaltenen Resultaten durchaus wahrscheinlich, dass in dieser Bestimmung der Depolarisations-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 305, 332 (1902).

werte — zumal wenn man an Stelle der Wasserstoff- eine Sauerstoffelektrode, gegen die wohl die meisten organischen Verbindungen Depolarisationswerte aufweisen, wählt[1]) — eine neue physikalisch-chemische Methode der Konstitutionsbestimmung gegeben ist. Zweifellos liegt hier eine organisch-elektrochemische Erscheinungsklasse vor, die das grösste Interesse der physikalischen Chemie verdient.

4.

In wie enger Verbindung die präparative Seite der organischen Elektrochemie mit der physikalisch-chemischen steht, zeigen besonders scharf die bekannten Tafelschen Untersuchungen über die Reduktion schwer reduzierbarer Körper und die Ueberspannungsphänomene. Die Ueberspannung ist eine Potentialgrösse, für die, als für einen Faktor des dynamischen Effektes, die oben gegebenen Erläuterungen gelten; sie ist nur physikalisch-chemisch messbar. Die schönen präparativen Erfolge, die sicheren Ergebnisse der Arbeiten Tafels und seiner Schüler, wären ohne die sorgfältige Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Gesichtspunkte, der Werte der Ueberspannung, ihrer Beeinflussung durch geringe Mengen von Fremdkörpern u. s. w., nicht zu erreichen gewesen. Aber die physikalische Chemie ist hier nicht der nur gebende Teil geblieben. Dass der Nutzen ein gegenseitiger war und ist, zeigen die durch die organische Elektrolyse angeregten physikalisch-chemischen Untersuchungen Tafels, denen wir eine Reihe wertvoller Messungen und Betrachtungen verdanken.

5.

Wohl eine der für die physikalische Chemie wichtigsten Eigenschaften aller elektrolytischen Prozesse ist die Regulierbarkeit und Messbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Stromintensität.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit bei organisch-elektrochemischen Prozessen ist in mancher Hinsicht besonders interessant. Bietet einerseits, wie die Untersuchungen von Goldschmidt[2]) über die Reduktion von Nitrokörpern zeigen, die Stromstärke ein bequemes Maass der Reaktionsgeschwindigkeit, so tritt diese anderseits nicht als Selbstzweck, sondern als Hilfsmittel der organischen Elektrochemie in Funktion, wenn es sich wieder um stufenreiche Reaktionen handelt. Es ist leicht einzusehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei solchen Prozessen nicht nur den zeitlichen, sondern auch den qualitativen Ablauf der Reaktion bestimmt. Alle Bedingungen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, wie Konzentration der entladenen Ionen (Stromstärke) an der Elektrode, Konzentration des Depolarisators, Natur des Elektrolyten u. s. w. umfasst das Elektrodenpotential, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Potential regulierbar wird. Es gilt hier alles über die Bedeutung des Potentials bereits Angeführte. Aber auch von rein chemischen Gesichtspunkten aus tritt die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit bei vielen organisch-elektrochemischen Reaktionen klar hervor. Handelt es sich, wie es meist der Fall ist, um mehrere Reaktionsmöglichkeiten, so entscheidet das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten den tatsächlichen Ablauf. Wenn wir die stets mögliche molekulare Abscheidung der entladenen Ionen neben ihrer Reaktion mit dem Depolarisator ausschliessen — was durch Wahl eines geeigneten Potentials praktisch meist erreichbar ist — so treten die am Depolarisator sich abspielenden Reaktionen miteinander in eine nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit geregelte Konkurrenz. Das Nitrobenzol diene wieder als Beispiel. Es sei aus ihm elektrolytisch Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin entstanden. Nun kann eine ganze Reihe von Prozessen einsetzen. Die beiden Substanzen kondensieren sich zum Azoxykörper, diese Reaktion verläuft mit bestimmter Geschwindigkeit unter gegebenen Verhältnissen; die Reduktion, die das Phenylhydroxylamin in Anilin überzuführen sucht, schreitet mit einer durch die Stromverhältnisse geregelten und durch sie ausdrückbaren Geschwindigkeit weiter. Ob nun Azoxybenzol oder Anilin hauptsächlich entsteht, ist lediglich durch das Ueberwiegen der einen oder anderen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. In saurer Lösung tritt die Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu Amidophenol gleichfalls mit bestimmter Geschwindigkeit ein; wenn, wie in konzentrierter Schwefelsäure bei den Gattermannschen Versuchen, diese Geschwindigkeit sehr erhöht wird, so treten die anderen Prozesse gegen die Amidophenolbildung zurück; wenn sie und die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylamins sehr erniedrigt werden, wie in alkalischem Elektrolyten an Platin- oder Nickelelektroden, so wird der Azoxykörper vorwiegend; wird die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylamins sehr erhöht, wie in saurer Lösung an Zinn- u. s. w. Kathoden, wie in alkalischer an Kupferkathoden, so resultiert hauptsächlich Anilin.

Kurz: der ganze qualitative Verlauf eines solchen organisch-elektrochemischen Prozesses, der eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten bietet, lässt sich durch Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten beherrschen. Alle Faktoren aber, die die Reduktionsgeschwindigkeit beein-

---

1) Entsprechende Versuche habe ich bereits vor etwa zwei Jahren begonnen; sie sind aber wegen anderer Arbeiten zurückgestellt worden.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 263 (1900).

flussen, sind in dem Potential erhalten. Ob man den theoretisch so wichtigen Potentialwert auch stets als die praktisch in erster Linie zu berücksichtigende Grösse behandelt, ist eine andere Frage. Häufig wird man leicht unter Benutzung allgemeiner chemischer Erfahrungen durch Wahl des Elektrodenmaterials und des Elektrolyten zum Ziel kommen, oft lässt sich die geeignete Stromstärke durch Probieren ermitteln. Aber diese für einfache Fälle mögliche Arbeitsform lässt oft im Stich, und es ist keine Frage, dass der Fortschritt der organischen Elektrochemie, auch der präparativen, von der Einsicht in die physikalisch-chemischen Gesichtspunkte und von der Benutzung der physikalisch-chemischen Methodik massgebend abhängt. Praktisch bietet die Durchführung einer Elektrolyse bei begrenztem Potential keine Schwierigkeit. Die Grösse und zweckmässige Anordnung der Elektroden erlaubt stets die Verwendung brauchbarer Stromintensitäten. Die Elektrolyse bei konstantem Potential entspricht etwa den chemischen Reaktionen bei konstanter Temperatur oder konstanter Konzentration der Reagentien. Bei vielen Prozessen ist ihre genaue Beachtung überflüssig; andere, in grösstem Maassstabe durchgeführte Reaktionen (z. B. Diazotierungen) gelingen nur innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls. Auch die Temperaturregulierung ist eine Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

6.

Zum Schluss noch eine formale Seite. Offenbar drängt die physikalisch-chemische Betrachtungsweise dazu, den Reaktionsverlauf begrifflich in Abhängigkeit vom elektrischen Potential zu setzen. Die oft angewandte, eben angedeutete praktische Arbeitsweise, durch Berücksichtigung rein chemischer Momente ohne Potentialmessung und Kontrolle zum Ziel zu gelangen, kann die umgekehrte Beziehung: der chemisch bedingte Reaktionsverlauf schafft dieses oder jenes Potential, als zweckmässiger erscheinen lassen. Nach meiner Ansicht mit Unrecht. Es ist eine Aufgabe der Naturwissenschaft, die Vorgänge nach unserem Willen zu lenken. Dazu ist es notwendig, die Faktoren, die als von uns nicht zu verändernde Grössen gegeben sind, von denjenigen, deren Veränderung wir in der Hand haben, zu trennen. Eine chemische Reaktion ist in ihrem Gesamtverlauf durch die Natur der Stoffe und die Versuchsbedingungen bestimmt. Nur die letzteren unterliegen unserer Willkür, und daher nur der Teil der Reaktion, der durch sie modifizierbar ist. Es ist deshalb formal zweckmässiger, den speziellen Gang der Reaktion als eine Funktion der Versuchsbedingungen aufzufassen, als umgekehrt zu verfahren. Die in der Elektrochemie massgebendste Versuchsbedingung ist das Potential, mag es elektrisch reguliert werden oder durch Elektrodenmaterial, die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur u. s. w. Die Aussage: „der Reaktionsverlauf hängt ab vom Potential" ist von experimentellem Wert, sie betont, durch welche Versuchsbedingungen wir den Gang des Prozesses beeinflussen können, und ermöglicht die Anwendung energetischer und reaktionskinetischer Prinzipien. Die entgegengesetzte Aussage sieht, wenn die chemische Reaktion das Problem bildet, von der experimentellen Verwertung einer massgebenden Versuchsbedingung ab und stempelt diese zu einer nebensächlichen Begleiterscheinung.

Diese kurzen und die einzelnen Fragen nur streifenden Betrachtungen haben den Zweck, meine an anderer Stelle[1]) ausführlicher vertretene Ansicht, dass die organische Elektrochemie nicht nur eine grosse Anzahl sehr wichtiger physikalisch-chemischer Probleme birgt, sondern dass ihr Fortschritt von der Nutzbarmachung physikalisch-chemischer Prinzipien und Methoden weitgehend bedingt ist, auch vor den der organischen Elektrochemie ferner stehenden Fachgenossen zu begründen.

Bonn, Dezember 1905.

(Eingegangen: 14. Dezember.)

1) Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. III. Aufl. Halle, 1905.

ÜBER OXYDATIONS- UND REDUKTIONSVORGÄNGE BEI DER ELEKTROLYSE VON EISENSALZLÖSUNGEN.

Von *Z. Karaoglanoff.*

II. Teil. Diffusion und Konvektion.

1. Allgemeines und Theoretisches.

Die im vorliegenden zweiten Teil beschriebenen Versuche beanspruchen keineswegs die Genauigkeit von Präzisionsmessungen. Sie wurden zu dem rein praktischen Zweck angestellt, das von mir im ersten Teil beschriebene Eisentitrationscoulometer näher kennen zu lernen. Insbesondere sollten die relativen Anteile von Diffusion, Konvektion und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist diese Aufgabe bei nicht zu grossen Ansprüchen an Genauigkeit mit einfachen Laboratoriumshilfsmitteln durchführbar.

Es ist in der letzten Zeit wiederholt hervorgehoben worden, dass der zeitliche Verlauf elektrolytischer Vorgänge durch zwei Faktoren

beeinflusst wird. Erstens spielt die Nachdiffusion eine Rolle, zweitens kommt die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht. Ferner ist es bekannt, dass hier, wie überhaupt bei chemischen Reaktionen (insbesondere heterogenen) der langsamste Vorgang der ganzen Erscheinung seinen Stempel aufdrückt.

An dem von mir untersuchten konkreten Beispiel will ich kurz die Sachlage schematisieren. Es werde die elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeit eines Ferrisalzes, d. h. die pro Flächeneinheit der Elektrode und Zeiteinheit reduzierte Menge Ferrisalz untersucht.

1. Wenn der primäre Elektrodenvorgang in einer Reduktion von Ferriion zu Ferroion besteht, so kann in jedem Zeitmoment nur so viel Ferrosalz entstehen, als

a) durch Nachdiffusion des Ferrisalzes an die Elektrode geschafft wird, und

b) auf rein chemischem Wege, etwa durch Spaltung eines komplexen Ferrisalzes nachgeliefert wird.

2. Wenn der primäre Kathodenvorgang in einer Reduktion der Wasserstoffionen etwa zu Platinwasserstoff besteht, welcher sekundär rein chemisch das Ferriion reduziert, so können im wesentlichen zwei Fälle eintreten.

a) Die sekundäre, rein chemische Reaktion ist praktisch momentan. Dann hängt die Reduktionsgeschwindigkeit nur von der Nachlieferung des Ferriions ab. Dieser Fall ist also in keiner Weise von 1a und 1b zu unterscheiden.

b) Wenn die sekundäre, rein chemische Reaktion langsam im Vergleich zur Nachlieferung ist, so wird die elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich durch die Geschwindigkeit dieser sekundären Reaktion beeinflusst sein, die ihrerseits von der Konzentration des Ferriions, des Wasserstoffes, also indirekt vom Elektrodenpotential abhängt.

Prinzipiell spielen stets alle diese Faktoren eine Rolle, jedoch wird im allgemeinen entweder der eine oder der andere Einfluss vorwiegen. Es ist häufig theoretisch und praktisch von Interesse, zu wissen, ob die elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit, oder, was dasselbe ist, die sogen. Depolarisationsgeschwindigkeit, vorwiegend von der Diffusion oder der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit geregelt wird. Für die Theorie ist die Beantwortung dieser Frage insoweit von Wichtigkeit, als häufig Einblicke in den Chemismus des elektrolytischen Vorganges gewonnen werden. Für die Praxis ergeben sich Fingerzeige über den Einfluss des Rührens, der Temperatur, des Elektrodenmaterials, der Katalysatoren u. s. w.[1]).

Die Möglichkeit, den Einfluss der chemischen Nachlieferung von dem durch Diffusion Bedingten zu trennen, ist, wie Cottrell zuerst hervorgehoben hat, dadurch gegeben, dass wir die Gesetze der Nachdiffusion theoretisch kennen. Da die Theorie von den bisher untersuchten einfacheren Fällen mit einer guten Annäherung durch die Versuche bestätigt wurde, so können wir aus einer Differenz zwischen der so berechneten elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit und der experimentell gefundenen auf den Anteil der rein chemischen Nachlieferung schliessen.

Es gibt verschiedene Arten von Versuchsbedingungen, bei denen die Rolle der Nachdiffusion einer rechnerischen Behandlung zugänglich ist.

Salomon[1]), Danneel[2]), Witkowsky[3]), Christiansen[4]), Cottrell[5]) und Grassi[6]) untersuchten die Stromstärke im stationären Zustande, zum Teil die zeitliche Veränderung der Stromstärke bei konstanter EMK in einer ungerührten Flüssigkeit unter dem Einfluss der Diffusion.

Luther und Brislee[7]), E. Brunner[8]) bestimmten die stationäre Zersetzungsspannungskurve, wobei der Elektrolyt heftig gerührt wurde. Die Diffusion beschränkte sich auf eine Schicht von geringer, resp. messbarer veränderlicher Dicke.

H. J. B. Sand[9]) elektrolysiert in einem ungerührten Elektrolyten mit konstanter Stromdichte und misst direkt oder indirekt die zeitliche Aenderung des Elektrodenpotentials. Die indirekte Messung besteht darin, dass man bei verschiedenen Stromdichten die Zeit beobachtet, bei der an Stelle des ursprünglichen elektrolytischen Vorganges ein anderer auftritt (meist Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung).

Die Methode von Sand hat einige technische Vorzüge vor den anderen. Die Schicht, in welcher sich der Diffusionsvorgang abspielt, ist sehr dünn, die Zeitdauer der Versuche gering, daher ist keinerlei erschütterungsfreie Aufstellung

---

1) Bei Elektrodenvorgängen, bei denen die rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich ist, hat das Rühren keinen Einfluss, dagegen ist das Elektrodenmaterial, die Temperatur, die Katalysatorenwirkung von Bedeutung. Für Diffusionsvorgänge ist der Einfluss der Temperatur nicht so gross und der des Elektrodenmaterials und der Katalysatoren ohne Bedeutung. Im Gegenteil ist die Wirkung des Rührens sehr gross.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 55 bis 80 (1897) und **25**, 366 bis 371 (1898).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 227 (1897).

3) Wied. Ann. **11**, 759 bis 771 (1880).

4) Drudes Ann. **8**, 787 bis 797 (1902).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 385 bis 431 (1903).

6) ib. **44**, 460 (1903).

7) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 216 bis 234 (1903).

8) ib. **47**, 257 bis 335 (1904).

9) Phil. Mag. (6), **1**, 45, auch Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 641 (1901). Hierher gehören auch die Versuche von C. L. Weber (Beibl. zu Wied. Ann. **18**, 220 [1894]) und Uhlemann (diese Zeitschr. **3**, 516 bis 527 [1897]).

erforderlich, wie bei Cottrell, Weber u. s. w. Anderseits braucht die Dicke der Diffusionsschicht nicht messbar konstant zu sein, daher ist keine Rührung, resp. Aichung der Rührung notwendig wie bei Brunner[1]). Die Versuche können dabei ohne besondere Vorbereitungen jederzeit angestellt werden.

Auch ich habe die Sandsche Methode für meinen Zweck (die Erforschung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen) benutzt und will daher in kurzen Zügen den Inhalt der Sandschen Rechnung wiedergeben.

Bezeichnen wir mit $C_{Lsg.}$ die Konzentration der Lösung in einem unendlich langen prismatischen Gefäss am Anfang des Versuches, mit $C_{Elektr.}$ ihre Konzentration an der Elektrode, mit S die Menge des Salzes, welche pro Zeiteinheit und Flächeneinheit an der Elektrode oxydiert, resp. reduziert wird, mit $\varkappa$ die Diffusionskonstante des betreffenden Salzes. Werden dann Zeiten nach Beginn des Versuches mit t, Entfernungen von der Elektrode mit x bezeichnet, so führt die Aufgabe, vorausgesetzt, dass die Diffusion nach dem Fickschen Gesetze stattfindet, zu folgenden Gleichungen:

$$\text{(1)} \quad \text{für } x = O,\ S = \varkappa \left(\frac{dC}{dx}\right),$$

$$\text{(2)} \quad \text{für } t = O,\ C_{Elektr.} = C_{Lsg.},$$

zwischen $x = O$ und $x = \infty$

$$\text{(3)} \quad \frac{dC}{dt} = \varkappa \cdot \frac{d^2C}{dx^2}.$$

Das Integral dieser Gleichungen lautet:

$$\text{(4)} \quad C_{Elektr.} = C_{Lsg.} - \frac{S}{\sqrt{\pi \varkappa}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}}\, e^{-\frac{x^2}{4\varkappa t}}.$$

Für $x = O$, d. h. für die Konzentration an der Elektrode erhält man das einfache Resultat:

$$\text{(5)} \quad C_{Elektr.} = C_{Lsg.} - 2S\sqrt{\frac{t}{\pi \varkappa}} = C_{Lsg.} - 1{,}1284\, S\sqrt{\frac{t}{\varkappa}}$$

Da $S = \frac{i \cdot \eta_a}{\nu F} = \frac{i\,(1 - \eta_u)}{\nu F}$ in Grammäquivalent pro Quadratcentimeter und Sekunde, wenn i in Ampère pro Quadratcentimeter, νF in Coulombs angegeben sind und η_a und η_u die Ueberführungszahlen des Anions, resp. des Kations sind. Wenn $C_{Elektr.}$ im Laufe des Versuches sehr klein wird, so muss, bei konstanter Stromstärke, ein neuer Vorgang eintreten (z. B. Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung). Die Zeit (ϑ), welche dazu erforderlich ist, d. h. damit $C_{Elektr.}$ praktisch gleich O wird, ergibt sich aus der Gleichung:

$$\text{(6)} \quad C_{Lsg.} = \frac{1{,}1284 \cdot i \cdot \eta_a}{\nu F}\sqrt{\frac{\vartheta}{\varkappa}} = \frac{1{,}1284\, i \cdot (1 - \eta_u)}{\nu F}\sqrt{\frac{\vartheta}{\varkappa}}$$

oder

$$\text{(7)} \quad i \cdot \sqrt{\vartheta} = C_{Lsg.} \times \text{konst.}$$

Für den zeitlichen Verlauf der Aenderung des Potentials muss die Nernstsche osmotische Theorie herangezogen werden. Ich will sie nur für den von mir untersuchten speziellen Fall entwickeln, da dieser insofern etwas Neues bietet, als sowohl die Konzentration des elektrolytisch veränderten Stoffes, wie die seines Reaktionsproduktes in Betracht kommen.

Nimmt man in erster Annäherung bei äquivalenter[1]) Konzentration die Dissociationsgrade bei Ferri- und Ferrosalz angenähert gleich gross an, so ist nach Peters die EMK

$$\text{(8)} \quad E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{Fe^{\cdots}\text{-Salz}}{Fe^{\cdot\cdot}\text{-Salz}}.$$

Betrachten wir die Reduktion eines Ferrisalzes durch Elektrolyse mit konstanter Stromstärke. Es wird hierbei nicht bloss die Konzentration des $Fe^{\cdots}$-Salzes nach Gleichung (5) vermindert, sondern gleichzeitig die Konzentration des Ferrosalzes vergrössert. Für die letzte kann ganz analoge Gleichung aufgestellt werden, nur, wie leicht ersichtlich, mit umgekehrten Vorzeichen. Es gelten also die Gleichungen:

$$\text{(9)} \quad (Fe^{\cdots}\text{-Salz})_{Elektr.} = (Fe^{\cdots}\text{-Salz})_{Lsg.} - \frac{1{,}1284 \cdot i\,(1 - \eta''')}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa'''}},$$

$$\text{(10)} \quad (Fe^{\cdot\cdot}\text{-Salz})_{Elektr.} = (Fe^{\cdot\cdot}\text{-Salz})_{Lsg.} + \frac{1{,}1284 \cdot i \cdot (1 - \eta'')}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa''}},$$

(wo $\eta''' = \eta_{Fe^{\cdots}}$, $\eta'' = \eta_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $\varkappa'''$ und $\varkappa''$ die Diffusionskonstanten von Ferri-, resp. Ferrosalz bedeuten). Für den Fall, dass die Lösung ursprünglich von Ferrosalz frei ist, gilt

$$\text{(11)} \quad (Fe^{\cdot\cdot}\text{-Salz})_{Elektr.} = \frac{1{,}1284 \cdot i\,(1 - \eta'')}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa''}}.$$

Der Faktor ν (Gleichung 6) ist hier $= 1$, weil die Reaktion nach der Gleichung

$$(Fe^{\cdots}\text{-Salz}) + 1\,F = Fe^{\cdot\cdot}\text{-Salz}$$

erfolgt.

Setzen wir die Gleichungen (9) und (11) in Gleichung (8) ein, so erhalten wir

$$E = E_o + \frac{RT}{F}$$

1) Für Dauerversuche scheint die Herstellung einer konstanten Rührung, die mittels einer Elektrolyse (z. B. von Br oder KBr) geaicht wird, sehr geeignet zu sein.

1) Wie aus der Kurve (Fig. 1) hervorgeht, ist nur das Gebiet angenähert äquivalenter Konzentrationen der Messung zugänglich. Bei grossem Ueberschuss der einen Komponente ändert sich die EMK so rasch, d. h. die Kurve ist in diesem Teil so steil, dass genaue Zeitbestimmungen nicht möglich sind.

$$(12)\quad \ln \frac{(Fe^{\prime\prime\prime}\text{-Salz})_{\text{Lsg.}} - \frac{1{,}1284\, i\,(1-\eta^{\prime\prime\prime})}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa^{\prime\prime\prime}}}}{\frac{1{,}1284\, i\,(1-\eta^{\prime\prime})}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa^{\prime\prime}}}}$$

Ganz analog erhalten wir für Oxydation von Ferrosalzlösungen:

$$(13)\quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{1{,}1284\, i\,(1-\eta^{\prime\prime\prime})}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa^{\prime\prime\prime}}}}{(Fe^{\prime\prime}\text{-Salz})_{\text{Lsg.}} - \frac{1{,}1284 \cdot i\,(1-\eta^{\prime\prime})}{F}\sqrt{\frac{t}{\varkappa^{\prime\prime}}}}$$

Mit den experimentellen Resultaten lassen sich diese Formeln nicht vergleichen, da die Dissociationsgrade, die Diffusionskonstanten und die Ueberführungszahlen des Ferri-, resp. Ferrosalzes unbekannt sind. Wohl aber lässt sich bis zu einem gewissen Grade eine andere theoretische Folgerung durch die Versuche in erster Annäherung bestätigen. Drücken wir die Zeiten nicht in Sekunden aus, sondern in Bruchteilen der Zeit ϑ, welche bis zur Wasserstoff-, resp. Sauerstoffentwicklung vergeht, so vereinfachen sich die Formeln. Wir führen die „reduzierten" Zeiten $\varphi = \frac{t}{\vartheta}$ ein; dann nehmen die Gleichungen die Gestalt an

$$(14)\quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\eta^{\prime\prime\prime})}{(1-\eta^{\prime\prime})}\sqrt{\frac{\varkappa^{\prime\prime}}{\varkappa^{\prime\prime\prime}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1-\sqrt{\varphi}}{\sqrt{\varphi}},$$

oder wenn wir die drei ersten Glieder zu einer einzigen Variabeln E zusammennehmen:

$$(15)\quad \mathrm{E} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1-\sqrt{\varphi}}{\sqrt{\varphi}}.$$

Ganz analoge Beziehungen ergeben sich für Oxydation von Ferrosalzlösungen. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$(16)\quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\eta^{\prime\prime})}{(1-\eta^{\prime\prime})}\sqrt{\frac{\varkappa^{\prime\prime}}{\varkappa^{\prime\prime\prime}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{\varphi}}{1-\sqrt{\varphi}},$$

resp.

$$(17)\quad -\mathrm{E} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1-\sqrt{\varphi}}{\sqrt{\varphi}}.$$

Dies Resultat lautet in Worten: **Wird E als Funktion von φ in Koordinaten eingetragen, so sind sämtliche Kurven unabhängig von der Konzentration und der Stromdichte identisch, vorausgesetzt, dass E für Ferrireduktion und Ferrooxydation mit umgekehrten Vorzeichen gezählt wird.** Die Gestalt dieser Kurve ist in Fig. 1 abgebildet.

Fig. 1.

Fig. 2.

Die experimentellen Untersuchungen befassen sich teils mit der Prüfung dieser Beziehung, teils mit der Prüfung der Formel (7)

$$i\sqrt{\vartheta} = C_{\text{Lsg.}} \times \text{konst.}$$

Die Abweichungen von der Theorie müssen zum Teil auf die keineswegs genaue Annahme der Gleichheit der Dissociationsgrade von Ferri- und Ferrosalzen geschoben werden, teils auf die Tatsache, dass neben der reinen Diffusion noch Konvektion eintritt.

Diese Betrachtungen gelten nämlich nur für den Fall, dass die Nachlieferung des zu reduzierenden Ferrisalzes oder zu oxydierenden Ferrosalzes nur durch Diffusion erfolgt. Bei grosser Stromdichte, resp. kurz dauernden Versuchen ist die Schichtdicke, innerhalb der eine messbare Konzentrationsänderung erfolgt, so gering, dass während der kurzen Versuchsdauer die Lösung als ruhend angenommen werden kann. Bei lange dauernden Versuchen mit geringer Stromdichte tritt dagegen unter dem Einfluss der Dichteunterschiede eine Zirkulation der Lösung ein, wodurch die Nachlieferung in jedem Falle begünstigt wird — sogen. Konvektion. Dementsprechend sinkt die zur Wasserstoffentwicklung

erforderliche Stromdichte mit zunehmender Zeit nicht gegen O, sondern gegen einen konstanten Grenzwert (i_{limes}), bei welcher auch nach sehr langer Zeit Gasentwicklung erfolgt. Fig. 2 stellt diese Verhältnisse schematisch dar.

A priori lässt sich die Abhängigkeit von i_{limes} von der Konzentration gegenwärtig kaum berechnen [1]). Dagegen kann man versuchen, die Erfahrung der Wärmeleitung auf unser Gebiet zu übertragen. In der Wärmeleitung spielt die Konstante der äusseren Wärmeleitung eine Rolle. Die äussere Wärmeleitung ist aber so gut wie sicher im wesentlichen durch konvektive Wärmeabfuhr infolge von Luftströmungen bedingt, die ihrerseits durch die Dichtedifferenz der verschieden warmen Luft hervorgerufen werden. Die Verhältnisse liegen also ganz analog wie in unserem Fall, wenn man für Temperatur Konzentration setzt. Die Tatsache, dass der Koëffizient der äusseren Wärmeleitung praktisch konstant ist [2]), bedeutet, dass die pro Zeiteinheit vom Körper abgegebene Wärmemenge proportional der Temperaturdifferenz zwischen diesem Körper und der äusseren Luft ist. Auf unseren Fall übertragen, würde das bedeuten, dass die pro Zeiteinheit an die Elektrode gelangende Menge des Ferrisalzes und mithin die Stromstärke proportional der Konzentrationsdifferenz $C_{\text{Lsg.}} - C_{\text{Elektr.}}$ ist. Da i_{limes} einem Zustand entspricht, wo $C_{\text{Elektr.}}$ praktisch $= 0$ ist, so erhalten wir für den Einfluss der Konvektion die einfache Formel

$$i_{\text{limes}} = \text{Konst. } C_{\text{Lsg.}} \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Die Versuche bestätigen diese Vermutung und es ist von Interesse, dass die Konvektion so weit regelmässig erfolgt, dass eine Konvektionskonstante (K) aufgestellt werden kann.

2. Experimenteller Teil.

A) Potentialmessungen.

a) Methode.

Um die Aenderung der EMK mit der Zeit zu verfolgen, wurde die übliche Methode benutzt. Im Stromkreis (einer 110 Volt-Leitung) waren ein Widerstandskasten, ein Präzisions-Milliamperemeter (Dr. Th. Horn, Grosszschocher-Leipzig) und die Zersetzungszelle eingeschaltet. Die letzte hatte die gleiche Gestalt, wie das „Eisenzelltitrations-Coulometer" (siehe Teil I, diese Zeitschr. **11**, 489 [1905]). In unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode befand sich die kapillare Mündung einer $^1/_{10}$ n. Kalomelelektrode. Die Zersetzungszelle wurde mit 100 ccm der zu untersuchenden Lösung beschickt. Durch die derart vorbereitete Zelle leitete ich eine bestimmte Stromstärke und maass von Zeit zu Zeit die resultierende EMK mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument.

b) Versuche mit Eisenalaun.

Die Lösung wurde mit H_2SO_4 angesäuert (10 ccm konzentrierte H_2SO_4 in 1 Liter Lösung). In den nachstehenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Sekunden vom Stromschluss, E die zugehörige Potentialdifferenz, welche angibt, um wieviel Volt die Arbeitselektrode positiver ist als die Dezinormalelektrode ($E_{\text{Elek.}} - E_{0,1\text{ N.E.}}$). Die Konzentration der Löseng ist in Gramm $Fe_2(SO_4)_3$ pro 100 ccm Lösung und die Stromstärke (i) in Milliampère angegeben. Die beiderseitige Elektrodenfläche betrug bei allen Versuchen 9 qcm, die Temperatur 21 bis 22°.

Tabelle 1.

$C = 2,074$ g $Fe_2(SO_4)_3$.

1		2		3		4	
$i = 47$ Milli-Amp.		$i = 39$ Milli-Amp.		$i = 23$ Milli-Amp.		$i = 13$ Milli-Amp.	
t	E	t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	+0,373	Ohne Strom	+0,439	Ohne Strom	+0,399	Ohne Strom	+0,389
5	−0,031	5	+0,089	5	+0,119	5	+0,139
10	−0,161	10	+0,049	10	+0,089	10	+0,129
15	−0,341	15	−0,021	20	+0,055	20	+0,123
17	−0,6	20	−0,111	30	+0,019	40	+0,103
Ohne Strom	+0,367	24	−0,6	40	−0,021	80	+0,067
$\vartheta = 17$ Sek.		Ohne Strom	+0,405	50	−0,081	120	+0,019
		$\vartheta = 24$ Sek.		60	−0,161	180	−0,025
				70	−0,6	240	−0,051
				Ohne Strom	+0,387	300	−0,055
				$\vartheta = 70$ Sek.		600	−0,061
						900	−0,071
						1000	−0,081
						Ohne Strom	+0,373
						($\vartheta = \infty$)	

Tabelle 2.

$C = 4,147$ g $Fe_2(SO_4)_3$.

5		6		7		8	
$i = 92$ Milli-Amp.		$i = 72$ Milli-Amp.		$i = 40$ Milli-Amp.		$i = 30$ Milli-Amp.	
t	E	t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	+0,377	Ohne Strom	+0,409	Ohne Strom	+0,385	Ohne Strom	+0,375
5	−0,051	5	+0,009	5	+0,079	5	+0,089
10	−0,141	10	−0,027	10	+0,059	20	+0,069
15	−0,6	15	−0,081	15	+0,049	40	+0,049
Ohne Strom	+0,376	20	−0,181	20	+0,041	90	−0,011
$\vartheta = 15$ Sek.		25	−0,6	30	+0,035	120	−0,031
		Ohne Strom	+0,389	40	+0,009	240	−0,101
		$\vartheta = 25$ Sek.		60	−0,081	300	−0,111
				85	−0,6	420	−0,121
				Ohne Strom	+0,379	540	−0,131
				$\vartheta = 85$ Sek.		660	−0,136
						840	−0,153
						1020	−0,165
						1200	−0,201
						Ohne Strom	+0,359
						($\vartheta = \infty$)	

1) Am nächsten erscheint eine Beziehung

$$i_{\text{limes}} = \text{konst. } \frac{C^2}{\gamma \cdot S},$$

wo C die Konzentration, γ die innere Reibung und S das spezifische Gewicht der Lösung ist.

2) Tatsächlich steigt er mit steigender Temperaturdifferenz.

Die Versuche 1 bis 8 sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Versuchsnummer.

c) Versuche mit Ferroammoniumsulfat.

Die Versuche wurden genau ebenso ausgeführt wie mit Ferrialaun, mit dem Unterschied, dass jetzt die Anodenspannung gemessen wurde. E bedeutet wieder den Betrag in Volt, um den die Anode positiver als die Dezinormalelektrode ist.

In Fig. 4 sind die Versuche 9 bis 15 graphisch dargestellt [1]).

Fig. 3.

Wie ersichtlich, entsprechen die gefundenen Kurven, soweit Diffusion allein in Frage kommt (also mit Ausnahme von den Versuchen 4 und 11), in ihrer Gestalt der theoretischen Forderung. Noch besser tritt das hervor, wenn man die reduzierte Zeit $\varphi = \frac{t}{\vartheta}$ einführt. Fig. 5 stellt sowohl die Reduktion von Ferrisalzlösungen, als die Oxydation von Ferrosalzlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Stromdichten dar [1]) (vergl. S. 8).

Damit die Reduktionskurven mit den Oxydationskurven zusammenfallen, muss

$$E_0 - RT \ln \frac{1 - \eta'''}{1 - \eta''} \sqrt{\frac{x''}{x'''}}$$

gleich etwa 0,200 Volt gesetzt werden. Da E_0 auf Dezinormalelektrode bezogen, etwa den Wert von 0,2 hat, so ergibt sich daraus, wie zu erwarten, dass $\frac{1 - \eta'''}{1 - \eta''} \sqrt{\frac{x''}{x'''}}$ von 1 nicht sehr verschieden ist.

Bei geringerer Stromstärke und längerer Zeit tritt, wie erwähnt, die Konvektion in den Vordergrund. Die EMK bleibt in diesem Gebiet praktisch konstant, was für konstante Rührung spricht.

Die Kurven in Fig. 5 verlaufen steiler als die theoretische φ, E-Kurve, d. h. die Elektrodenspannung ändert sich rascher, als es die Theorie erwarten lässt. Dies kann entweder von der

Tabelle 3.

C = 1,452 g $FeSO_4$ pro 100 ccm Lösung.

9 i = 41 Milli-Amp.		10 i = 18 Milli-Amp.		11 i = 13,5 Milli-Amp.	
t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	0,210	Ohne Strom	0,220	Ohne Strom	0,226
5	0,350	5	0,304	5	0,290
10	0,388	10	0,316	10	0,300
15	0,430	20	0,330	60	0,334
20	0,540	30	0,340	120	0,364
25	1,4	60	0,386	240	0,410
Ohne Strom	0,220	80	0,432	300	0,420
ϑ = 25 Sek.		100	0,460	600	0,430
		110	0,600	720	0,432
		120	1,4	900	0 440
		Ohne Strom	0,224	1200	0,456
		ϑ = 120 Sek.		Ohne Strom	0,228
				($\vartheta = \infty$)	

Tabelle 4.

C = 2,905 g $FeSO_4$.

12 i = 85 Milli-Amp.		13 i = 71 Milli-Amp.		14 i = 35 Milli-Amp.		15 i = 28 Milli-Amp.	
t	E	t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	0,186	Ohne Strom	0,202	Ohne Strom	0,210	Ohne Strom	0,220
5	0,368	5	0,352	5	0,304	5	0,290
10	0,436	10	0,380	10	0,320	20	0,306
15	0,660	15	0,420	20	0,340	40	0,326
17	1,4	20	0,560	40	0,360	120	0,388
Ohne Strom	0,202	25	1,4	60	0,484	240	0,440
ϑ = 17 Sek.		Ohne Strom	0,210	80	0,422	300	0,448
		ϑ = 25 Sek.		100	0,520	400	0,450
				110	0,680	600	0,452
				120	1,40	780	0,460
				Ohne Strom	0,220	900	0,470
				ϑ = 120 Sek.		1022	0,480
						1200	0,484
						Ohne Strom	0,224
						($\vartheta = \infty$)	

1) Theoretisch sollte für eine „reine" Ferrosalzlösung die anfängliche EMK = $-\infty$ sein. Der endliche Wert ist natürlich durch einen schwer vermeidbaren Ferrisalzgehalt bedingt. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, lassen sich Ferrisalzlösungen etwas weitgehender von Ferrosalze befreien.

1) Es sind nur die Versuche mit ϑ = 25 bis 120 Sekunden gewählt, da bei geringerer Zeit die Versuchsfehler zu gross werden, während bei längerer Zeit, wie schon erwähnt, die Konvektion in den Vordergrund tritt.

Tabelle 5.

Elektrodenmaterial: blankes Platin. Temperatur: 0 bis 1°.

$C = 2{,}073$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 4{,}147$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 6{,}222$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 8{,}294$ g $Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
40	13,5	147,0	74,5	13	273,7	79	18	335,2	104	19	442,9
33	19	143,0	66	16	264,0	74	20	330,9	95	22	445,6
30	24	147,0	58	21	268,1	65	28	343,9	89	25	445,0
27	29,5	146,6	53	25	265,0	58	35	343,1	74,5	36	447,0
23	41	147,2	47,5	30	260,1	54,5	40	344,7	70	39	437,2
19,5	55	144,6	43,5	35	255,0	50	49	350,0	66	45	442,7
16	85	147,5	35	55	259,5	43	64	344,0	57	60	441,5
13,5	120	147,9	30	72	254,5	36	108	374,0	52	75	450,3
10	240	—	25	105	256,2	31	180	—	48	90	455,4
8	1200	—	19,5	240	302,1	28	270	—	42	120	460,1
			16,5	1200	—	24	1200	—	38	180	—
									34,5	600	—

Tabelle 6.

$t = 20°$ $C = 2{,}073$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$t = 22°$ $C = 4{,}147$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$t = 22°$ $C = 6{,}222$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$t = 23°$ $C = 8{,}294$ g $Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
47	17	192,8	102	12	353,3	125	16	500,0	175	15	677,7
39	24	191,1	92	15	357,2	113	20	509,8	160	18	663,3
36	29	193,4	85	18	360,6	93	29	500,8	155	20	693,2
34,5	31	192,1	79	20	353,3	86	34	501,5	133	25	665,0
30	41	192,1	72	25	360,0	79	41	505,9	118	32	667,5
27	50	190,9	65	32	367,7	72	49	504,0	107	40	676,7
23	70	192,0	60	35	354,9	69	58	525,5	97	50	685,8
18	120	197,2	53	48	367,2	61	76	—	89	61	—
15	240	216,9	46	63	365,1	53	130	—	81	80	—
13	1200	450,3	40	85	368,8	47	300	—	71	145	—
			35	137	409,7	45	540	—	67	1200	—
			30	1200	—	42,5	1200	—			

Tabelle 7.

Temperatur: 42°.

$C = 2{,}073$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 4{,}148$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 6{,}222$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 8{,}294$ g $Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
65	16	260,0	134	12	464,2	152	18	644,9	210	13	757,1
58	20	259,4	117	16	468,0	133	24	651,5	185	18	786,8
53	24	259,6	105	19	457,6	119	30	651,8	175	22	820,8
48	28	253,9	93	24	455,6	108	36	648,0	150	34	873,7
44	34	256,6	79	33	447,0	98	45	657,4	140	50	990,0
42	37	255,8	69	45	452,3	90	75	679,5	130	90	—
38	42	246,3	65	49	455,0	77	96	—	121	840	—
34	53	247,5	58	70	485,2	72	1200	—			
26	120	281,5	52	110	—						
23	1200	—	49	1200	—						

Tabelle 8.

Temperatur: 57 bis 58°.

$C = 2{,}073$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 4{,}148$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 6{,}222$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$C = 8{,}294$ g $Fe(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
78	17	313,3	140	16	560,0	193	17	784,0	250	13,5	918,6
67	22	314,2	124	20	568,2	175	20	782,6	235	17,5	983,0
60	27	311,8	112	25	560,0	160	25	800,0	215	22	1000,0
54,5	33	313,1	100	32	567,7	150	30	821,5	205	25	1025,0
46	46	312,0	91	40	575,5	138	36	828,0	190	30	1041,0
38	66	308,7	84	50	594,0	131	43	854,0	170	40	1075,0
34	120	368,2	78	150	—	118	80	—	155	50	1095,0
31	1200	—	74	600	—	108	200	—	145	60	—
			72	1200	—	105	500	—	138	1200	—

nur angenäherten Gültigkeit der Petersschen Formel im verwendeten Konzentrationsgebiet herrühren, oder aber — und das ist wahrscheinlicher — von der keineswegs momentanen Reaktion zwischen H_2 und Fe''', resp. O_2 und Fe''. Wahrscheinlich ist in verdünnten Lösungen die Abweichung der experimentellen φ, E-Kurve von der theoretischen ein sehr feines Hilfsmittel, um selbst geringe Reste des Einflusses der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit nachzuweisen.

Fig. 4.

B) Bestimmung des Diffusions- und des Konvektionsgebietes.

Zwecks Feststellung der Beziehungen zwischen der Stromstärke und der Zeit des Eintrittes der Gasabscheidung einerseits und der Diffusion und Konvektion anderseits, wurde der schon oben erwähnte „Eisenzelltitrations-Coulometer" benutzt, welcher zu diesem Zweck mit einem Thermometer versehen wurde. Die Elektrode, welche bei dem zu untersuchenden Vorgang zur Anwendung gelangte, war möglichst glatt und rein. Die Ausführung der Versuche geschah auf die gleiche Weise wie bei den Potentialmessungen, doch beobachtete ich mit einer Lupe den Moment der Gasentwicklung. Für ein und dieselbe Lösung wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Stromstärken gemacht [1]). Um die Schwankungen des Stromes während der Versuche zu vermeiden, habe ich stets mit 110 Volt-Leitung gearbeitet. Die Regulierung der Temperatur geschah wie bei den entsprechenden Versuchen im ersten Teil dieser Arbeit.

[1]) Die am Ende des Versuches mit einer Lösung angestellte Konzentrationsbestimmung ergab, dass dieselbe sich nicht wesentlich verändert hatte, d. h. dass sie als konstant angenommen werden konnte.

Auf diese Weise wurden Versuche mit verschiedenen Eisensalzlösungen bei verschiedenen Elektrodenmaterialen und verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Prüfung der Resultate erfolgte mittels der einfachen Formel:

$$i\sqrt{\vartheta} = \text{konst.} \cdot C_{\text{Lösung}}.$$

Die Elektrodenoberfläche betrug, wie bereits schon oben erwähnt, stets 9 qcm. Die Lösungen waren, wie bei den Potentialmessungen, mit konzentrierter H_2SO_4 angesäuert. Jedoch habe ich mich erst vergewissert, dass ihre Anwesenheit keinen Einfluss auf die Resultate ausübt (vergl. die Tabellen 5 bis 15).

Fig. 5.

1. Versuche mit Ferrisalzen.

a) Eisenalaun.

Um die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit möglichst klar zu veranschaulichen, seien hier noch folgende, für alle anderen Versuche als typisch geltende Kurven (Fig. 6 u. 7) angegeben.

b) Ferrichlorid.

Tabelle 10.

Elektrodenmaterial: blankes Platin. Temperatur: 20°.

$C = 2{,}068$ g $FeCl_3$			$C = 4{,}137$ g $FeCl_3$			$C = 8{,}274$ g Fe_2Cl_3		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
60	17	247,4	120	16	480,0	232	16	928,0
49	27	254,6	110	20	491,9	212	20	948,1
45	31	250,5	93,5	26	476,7	177	30	947,4
40	39	246,9	85	32	480,8	156	36	936,0
36	47	246,8	77	38	474,7	133	50	940,2
33	60	255,6	68	49	476,0	119	64	952,0
30	70	251,0	63	58	479,8	105	95	1024,0
27	90	256,1	56,5	75	489,3	100	120	—
23	140	272,1	51	98	504,9	96	600	—
21	240	—	46	180	—	93	1200	—
19,5	1200	—	42	1200	—			

Tabelle 9.

Elektrodenmaterial: Platinschwarz.

$t = 21^0$, $C = 2{,}073$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$t = 21^0$, $C = 4{,}148$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$t = 19^0$, $C = 6{,}222$ g $Fe_2(SO_4)_3$			$t = 20^0$, $C = 8{,}294$ g $Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
110	19	479,5	150	21	687,4	218	15	844,3	250	15	968,2
92	23	431,5	129	26	657,8	180	19	784,6	170	30	932,5
67	36	402,0	114	31	634,6	152	25	760,0	145	39	905,5
60	39	374,7	93	41	595,5	134	31	746,0	125	50	883,9
45	60	348,5	69	74	593,6	114	41	730,0	112	63	887,9
38	90	360,5	59	95	575,1	104	49	728,0	94	93	902,3
34	123	377,1	50	137	585,2	88	70	736,0	75	230	1138,0
25	250	395,3	40	290	681,6	76	105	778,8	68	360	—
18	660	—	34	900	—	64	150	—	64	1200	—
16	1200	—	32	1200	—	51	400	—			
						47	1200	—			

Tabelle 11.

Elektrodenmaterial: blankes Platin. Temperatur: 0 bis 1°.

$C = 1{,}452$ g $FeSO_4$			$C = 2{,}905$ g $FeSO_4$			$C = 4{,}357$ g $FeSO_4$			$C = 5{,}810$ g $FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
41	20	183,4	90	11	298,1	115	11	381,4	151	11	500,8
36	24	176,4	64	21	294,3	86	18	364,9	130	15	503,5
33	28	174,6	54	26	275,3	75	26	382,4	107	21	484,4
30	33	172,2	45	35	266,2	68	30	372,5	28	25	490,0
26,5	39	165,5	40	44	265,3	61	37	371,1	83	33	476,8
23	46	156,0	36	60	278,2	55	45	369,0	67	46	454,4
15,5	90	147,1	30	80	268,3	45	70	376,5	54	76	470,8
12	150	147,0	26	105	266,4	40	90	379,5	48	95	467,8
10	280	167,3	22	160	278,3	35	120	383,3	37	180	489,7
8	1200	270,7	19	240	294,3	30	170	391,1	33	280	—
			18	300	329,1	25	1200	—	31	1200	—
			16	1200	—						

Tabelle 12.

$t = 21^0$, $C = 1{,}452$ g $FeSO_4$			$t = 21^0$, $C = 2{,}905$ g $FeSO_4$			$t = 22^0$, $C = 4{,}357$ g $FeSO_4$			$t = 20^0$, $C = 5{,}810$ g $FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
52	16	208,0	90	18	382,0	113	21	505,3	170	14	636,1
41	25	205,0	83	22	389,0	100	25	500,0	150	18	636,4
33	36	198,0	77	24,5	381,1	92	30	503,9	128	25	640,0
30	43	196,7	72	27	374,1	85	35	502,9	115	32	650,5
25	60	193,6	66	31	367,5	79	41	505,9	94	45	630,6
23	77	201,8	55	45	368,9	73	48	505,8	85	56	637,5
20	95	194,9	46	65	370,9	68	55	504,3	80	66	649,9
18	120	197,2	40	85	368,8	62	70	518,7	75	78	662,4
16	185	217,6	35	118	380,2	90	90	513,2	65	108	
14	560	331,3	30	360	569,2	51	120		59	160	
13	1200	450,3	28,5	1200	—	46	170		55	1200	
						43	1200				

Tabelle 13.

Temperatur 42°.

$C = 1{,}452$ g $FeSO_4$			$C = 2{,}905$ g $FeSO_4$			$C = 4{,}357$ g $FeSO_4$			$C = 5{,}810$ g $FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
63	19	274,9	120	16	480,0	195	12	675,5	184	20	822,9
56	24	274,3	109	20	487,5	168	17	692,7	174	24	852,4
47	31	261,7	97	24	475,2	139	24	680,9	157	28	830,8
41	39	256,1	89	30	487,4	126	28	666,7	146	23	838,7
37	51	270,3	81	34,5	475,8	112	34	699,7	133	40	841,1
32	64	272,0	76	40	480,7	94	52	677,8	124	49	868,0
30	90	284,6	72	45	483,0	82	75	710,0	106	70	886,9
27	110	283,1	65	56	486,4	73,5	100	—	90	120	—
24	200	339,4	58	95	565,3	67	1200	—	88	600	—
22	1200	—	54	115	—						
			51	135	—						
			46	1200	—						

Tabelle 14.

Temperatur 58°.

$C = 1{,}452$ g $FeSO_4$			$C = 2{,}905$ g $FeSO_4$			$C = 4{,}357$ g $FeSO_4$			$C = 5{,}810$ g $FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
79	16	316,0	145	15	561,6	205	15	763,9	225	20	1006
70	20	313,1	128	49	570,9	190	17	783,5	208	25	1039
61	25	305,0	111	26	567,2	175	20	782,7	187	29	1007
56,5	33	324,6	100	31	556,7	155	27	805,4	174	34	1014
50	40	316,2	93	43	567,2	138	32	780,6	160	41	1025
44	60	340,8	79	53	575,1	124	42	803,6	152	47	1042
40	80	357,8	73	70	610,6	114	60	883,0	133	75	1152
36	160	—	69	115	—	103	85	—	126	100	1260
33	200	—	66	240	—	94	135	—	117	500	—
31	1200	—	63	570	—	91	1200	—			
			61	1200	—						

Tabelle 15.

Elektrodenmaterial Platinschwarz. Temperatur 19 bis 20°.

$C = 1{,}452$ g $FeSO_4$			$C = 2{,}905$ g $FeSO_4$			$C = 4{,}357$ g $FeSO_4$			$C = 5{,}810$ g $FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$	i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$
131	16	524,0	255	14	954,1	275	14	1029,0	275	18	1167,0
105	20	469,6	210	18	891,0	220	20	983,8	220	26	1122,0
83	31	462,1	155	23	743,3	185	25	925,0	180	35	1041,0
68	38	419,2	134	30	733,9	155	33	890,4	153	44	1015,0
52	50	367,7	119	35	704,0	136	40	860,1	134	55	993,7
38	70	317,9	98	50	693,0	110	65	886,8	111	80	992,8
32	95	311,9	83	62	656,5	97	78	858,6	99	100	990,0
27	135	313,7	67	75	580,2	83	95	808,9	83	150	1017
20	400	400,0	52	150	636,8	71	138	834,1	72	225	—
16	840	—	42	270	690,1	63	180	854,2	62,5	420	—
14,5	1200	—	33	660	—	51	330	926,4	55	1200	—
			30	1200	—	43	900	—			
						41	1200	—			

Elektrodenmaterial: Platinschwarz.
Temperatur 21°
Koncentration I 2·073, II 4·148, III 6·222, IV 8·236 gr $Fe_2(SO_4)_3$ pro 10 ccm

Fig. 6.

Elektrodenmaterial: Blankes Platin
Temperatur: I. 1°, II. 22°, III. 42°, IV. 58°.
Koncentration: 4·148 gr. $Fe_2(SO_4)_3$ pro 10 ccm.

Fig. 7.

2. Versuche mit Ferrosalzen.

c) Eisenammoniumsulfat (Mohrsches Salz).

Versuche, die mit Ferri- und Ferrosulfaten angestellt wurden, ergaben die gleichen Resultate wie die mit Eisenalaun und Mohrschem Salz. Daraus geht hervor, dass die Anwesenheit von $(NH_4)_2 SO_4$ keinen Einfluss auf die Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen ausübt.

C) Diskussion der Resultate.

Diffusion.

Es ergibt sich, dass innerhalb einer Konzentration die theoretisch abgeleitete Formel

$i\sqrt{\vartheta} = \text{konst.} \cdot C$ (vergl. S. 7).

gültig ist. Da diese Konstante proportional der Quadratwurzel aus der Diffusionskonstante ist (vergl. Gleichung 6), so können wir aus deren Aenderung den Einfluss von verschiedenen Faktoren auf die Diffusionskonstante selbst ermitteln.

Einfluss der Temperatur.

Angenommen die Ueberführungszahl des Ferriions 0,6, so ergeben sich aus der Gleichung (1) folgende Diffusionskonstanten für $Fe_2(SO_4)_3$ ($C_0 = 0{,}0415$ pro 1 ccm):

$\varkappa_{1^0}$: $258{,}6 \cdot 10^{-4}$ —

$\varkappa_{22^0}$: $410{,}2 \cdot 10^{-4}$ $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ (36,9)

$\varkappa_{42^0}$: $632{,}1 \cdot 10^{-4}$ $9{,}3 \cdot 10^{-4}$ (27,8)

$\varkappa_{57^0}$: $994{,}8 \cdot 10^{-4}$ $12{,}9 \cdot 10^{-4}$ (20,0)

Die in Klammer stehenden Zahlen geben die Temperatur an, welche zur Verdoppelung von $\varkappa_1$ nötig ist. Diese Zahlen, sowie die Temperaturkoëffizienten zeigen, dass mit der Erhöhung der Temperatur die Diffusionskonstante nicht linear, sondern schneller zunimmt. Das gleiche Verhalten zeigen die anderen Konzentrationen von Eisenalaun und auch das Ferroammoniumsulfat. Dieses Ergebnis stimmt übrigens auch mit den Untersuchungen von F. Voigtländer[1]) überein.

Einfluss der Konzentration.

Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration zeigt sich bei den verschiedenen Eisensalzen verschieden. Während für $Fe\,Cl_3$ fast proportional der Konzentration, nimmt sie für Eisenalaun und Ferroammoniumsulfat mit der Konzentration rasch ab. Es ergibt sich gleichzeitig die interessante Tatsache, dass bei äquivalenten (in Bezug von *Fe*) Lösungen von Ferri- und Ferroammoniumsulfat für gleiche Temperaturen und Stromstärken nach gleicher Zeit Gasabscheidung beobachtet wird, mit anderen Worten, dass die Ferri- und Ferroionen dasselbe Diffusionsvermögen haben. Fast das gleiche Resultat ergibt sich bei Grahams[1]) Versuchen, welcher die Diffusion von Ferri- und Ferrocyankalium untersucht hat. Hingegen ist dies nicht der Fall bei solchen Lösungen von $Fe_2(SO_4)_3$ und $Fe\,Cl_3$. Die folgenden Tabellen stellen die Abhängigkeit der Konstante $i\sqrt{\vartheta}$ von der Konzentration dar.

Tabelle 16.

Eisenalaun.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm			
	2,073 g $Fe_2(SO_4)_3$	4,147 g $Fe_2(SO_4)_3$	6,222 g $Fe_2(SO_4)_3$	8,294 g $Fe_2(SO_4)_3$
	$i\sqrt{\vartheta}/C$ = konst.			
1	70,70	63,13	54,91	53,53
22	93,10	86,86	81,12	81,46
42	123,0	110,2	104,6	—
58	150,7	136,0	125,8	—

Tabelle 17.

Ferrichlorid.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm		
	2,068 g	4,137 g	8,274
	$i\sqrt{\vartheta}/C$ = konst.		
20	121,4	116,3	114,3

Tabelle 18.

Ferroammoniumsulfat.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm			
	1,452 g $Fe\,SO_4$	2,905 g $Fe\,SO_4$	4,357 g $Fe\,SO_4$	5,810 g $Fe\,SO_4$
	$i\sqrt{\vartheta}/C$ = konst.			
1	114,0	93,46	87,65	82,96
21	147,3	129,4	118,2	110,2
42	186,3	166,0	159,2	—
58	216,9	198,4	183,6	1752

Einfluss des Elektrodenmaterials.

Die meisten der oben angegebenen Versuche wurden auch mit Iridium, vergoldeter und teilweise mit versilberter Elektrode wiederholt. Die Resultate entsprachen denen mit blankem Platin. Dagegen nimmt Platinschwarz eine Ausnahmestellung ein. Wie zu erwarten war, zeigte sich die Menge der die Elektrodenoberfläche unmittelbar berührende Depolarisationsmenge, bei gleichen Dimensionen für platiniertes Platin grösser, infolgedessen war auch die Konstante $i\sqrt{\vartheta}$ grösser. Mit Verminderung der Stromstärke und Vergrösserung der Zeit nimmt die Konstante aber ab, weil von da ab nur die Fläche der normalen Projektion für die Diffusion in Frage kommt.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 316 bis 335 (1889).

1) Lieb. Ann. d. Chemie **77**, 56 bis 89 und 129 bis 160 (1851).

Konvektion.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, kann aus der Abweichung von der Formel $i\sqrt{\vartheta}$ = konst., sowie aus der Grösse von i_{limes} auf den Betrag der Konvektion geschlossen werden.

Die Versuche ergeben einen um so stärker hervortretenden Einfluss der Konvektion, je konzentrierter und je wärmer die Lösung ist. Dieses qualitative Resultat ist durch die verminderte innere Reibung, sowie vergrösserte Dichtedifferenz erklärlich.

Für i_{limes} ergaben theoretische Betrachtungen eine Proportionalität mit der Konzentration des elektrolysierten Salzes. Diese Vermutung wird durch folgende Tabellen bestätigt:

Tabelle 19.
Eisenalaun.

Temperatur in Grad	Konzentration				pro 100 ccm Elektrodenmaterial
	2,073 g $Fe_2(SO_4)_3$	4,147 g $Fe_2(SO_4)_3$	6,222 g $Fe_2(SO_4)_3$	8,294 g $Fe_2(SO_4)_3$	
	i_{limes}/C				
1	3,6	3,98	3,86	4,16	Blankes Platin ω = 9 qcm.
22	6,75	7,21	6,83	8,07	
42	11,9	11,81	11,57	—	
58	14,96	17,39	16,87	16,75	
21	7,72	7,72	7,72	7,72	Platin schwarz.

Tabelle 20.
Ferroammoniumsulfat.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm				Elektrodenmaterial
	1,452 g $FeSO_4$	2,905 g $FeSO_4$	4,357 g $FeSO_4$	5,810 g $FeSO_4$	
	i_{limes}/C				
1	5,522	5,522	5,738	5,336	Blankes Platin.
21	8,953	9,810	9,869	9,686	
42	15,512	15,84	15,38	—	
58	21,135	21,00	29,84	—	
20	9,991	10,33	94,11	96,87	Platin schwarz.

Tabelle 21
Ferrichlorid.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm			Elektrodenmaterial
	2,068 g	4,137 g	8,274 g	
	i_{limes}/C			
20	9,429	10,39	11,24	Blankes Platin.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Konstante i_{limes}/C sich in der Grenze der Versuchsfehler gut bewährt Ihre in geringem Maasse vorhandene Tendenz, mit der Konzentration zu steigen, ist wohl auf vergrösserte Dichtedifferenz und mithin verstärkte Rührung zurückzuführen (vergl. Fussnote S. 9). Wie zu erwarten, steigt i_{limes}/C mit der Temperatur, was teils auf vergrösserte Diffusionsgeschwindigkeit, teils auf Verminderung der inneren Reibung zu schieben ist. Für Platinschwarz bewährte sich diese Konstante noch besser und, wie zu erwarten war, näherte sich ihr Wert fast vollständig dem des blanken Platins[1]).

Hauptergebnisse.

Es wurde die elektrolytische Reduktion und Oxydation von Eisenalaun, $Fe_3(SO_4)_3$, $FeCl_3$, Mohrschem Salz und $FeSO_4$ untersucht. Durch zahlreiche Versuche ergab sich:

1. Dass die E. K. während der Elektrolyse eine Funktion der Zeit ist und sich bis zu einem gewissen Grade aus der Petersschen Formel für die E. K. und der Formel Sands für die Aenderung der Konzentration während der Elektrolyse, ableiten lässt.

2. Dass die Sandsche Methode eine Trennung der Konvektion von der Diffusion erlaubt.

3. Dass für die Diffusion in diesem Falle die Gleichung von Sand und für die Konvektion die Gleichung i_{limes}/C = Konst. gültig sind.

4. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen im wesentlichen nur durch Diffusion geregelt wird. Weitere Untersuchungen, welche ich mit anderen Depolarisatoren anzustellen beabsichtige, werden, wie ich vermute, zur weiteren Klärung dieser Frage beitragen.

Zum Schluss sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Luther für das lebhafte Interesse und für die zahlreichen Ratschläge und Anregungen, mit welchen er mich bei meiner Arbeit unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut, 11. August 1905.

(Eingegangen: 1. Oktober.)

1) Bei einigen Versuchen mit grosser Konzentration und hoher Temperatur habe ich mit blankem Platin folgende Anomalie beobachtet: Die Gasabscheidung trat bei einer Stromstärke ein, welche viel geringer war als die erwartete. Bei Verminderung und Erhöhung derselben konnte ich keine reproduzierbaren Resultate mehr bekommen. Auch das Kochen der Elektrode mit Säuren und Basen, sowie die Veränderung der Elektrode haben nicht geholfen. Es scheinen unter diesen Verhältnissen die Lösungen von Ferri- und Ferroammoniumsulfat eine Veränderung erlitten zu haben, weil neue Lösungen ein normales Verhalten zeigten.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

VORTRÄGE.

Prof. Dr. Bohuslav Brauner-Prag hielt einen Vortrag: „Das Problem der seltenen Erden". Der Vortragende gibt zuerst eine gedrängte Uebersicht des ganzen Gebietes, indem er die Geschichte der Entdeckung, die Trennungsmethoden, die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale und die hervorragendsten Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden erwähnt. Er ist seit dem Jahre 1878 mit der experimentellen Lösung des Problems beschäftigt, welche Stellung im periodischen System von Mendelejeff die Elemente der seltenen Erden einnehmen, und hat im Laufe der Zeit zwei Ansichten darüber ausgesprochen: a) Im Jahre 1881, zu einer Zeit, wo die moderne Chemie der seltenen Erden sich im statu nascendi befand, führten ihn seine Versuche dazu, anzunehmen, dass die Elemente *La*, *Ce*, *Di*, *Sm* in den aufeinanderfolgenden Gruppen der 8. Reihe stehen und dass in der 9. Reihe, statt der Schwermetalle das Gadolinium und die Bestandteile des alten Erbiums entsprechende Stellen einnehmen. b) Im Jahre 1902 wurde diese Ansicht etwas modifiziert, indem alle Erdelemente in eine Uebergangsgruppe zwischen das Lanthan und das Tantal gestellt wurden.

In den letzten Jahren unternahm der Vortragende in Gemeinschaft mit Švagr systematische vergleichende physikalische-chemische Untersuchungen der seltenen Erden, und zwar dienten zu denselben die Sulfate der Elemente *Y*, *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Gd*, *Er*, *Yb* und *Th*. Der hauptsächlichste Zweck dieser Versuche war, solche Daten aufzufinden, durch welche sich diese Elemente voneinander unterscheiden, die einander so ungewöhnlich ähnlich sind, wie dies unter den übrigen Elementen sonst nicht vorkommt. Es wurde zum ersten Male versucht, die relative Basizität der Erden physikalisch-chemisch zu messen, und es wurden die entsprechenden Daten mit Hilfe von verschiedenen Methoden erhalten. Es ergibt sich nun die interessante Tatsache, dass die Basizität vom Lanthan zum Samarium fällt, aber dann auf einmal beim Gadolinium grösser wird. Dies führt den Vortragenden zu dem Schlusse, dass die von ihm im Jahre 1881 zuerst ausgesprochene Ansicht den Vorzug vor der 1902 ausgesprochenen verdient. Der Vortragende führt noch eine grosse Anzahl seitdem experimentell erhaltener Tatsachen an, welche ebenfalls seine Ansicht bekräftigen. Es ist unmöglich und auch unnötig, darauf hier näher einzugehen, da dieser Gegenstand in einer besonderen Abhandlung eingehend behandelt werden wird.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (Aug. 05), 972—976. Charles B. Jacobs. Some Observations on the Deposition of Alloys from Mixed Solutions. Die Aufgabe des Verf. war, eine *Ni*-*Zn*-Legierung von feinkörniger Struktur, grosser Dichtigkeit und reich an *Zn* herzustellen. Da das Metall zu lithographischen Zwecken bestimmt war, war Cyanid- oder alkalische Lösung ausgeschlossen, da eventuelle Laugeneinschlüsse den Farbstoff verdorben haben würden. Nach vielen Fehlversuchen wurde neutrale Lösung der gemischten Sulfate mit Zusatz von etwas

Fig. 8.

$(NH_4)_2 SO_4$ (zur Leitfähigkeitsregulierung) gewählt. Die Kathode bestand aus einem langsam (2 bis 2½ Drehungen pro Minute) rotierenden Cylinder, an beiden Seiten befanden sich die Anoden aus *Zn*, bezw. *Ni*, Fig. 8 zeigt die Anordnung. Wie man sieht, ist zwischen *Zn* und Kathode eine hohe Spannung, zwischen *Ni* und Kathode eine niedrige Spannung. Die Stromstärke in beiden Hälften wurde durch Entfernung der Elektroden reguliert. Verf. nennt die Anordnung „Dreiphasen-Plattier-System". Auch Messing lässt sich auf diese Weise in jeder gewünschten Farbe gewinnen. H. D.

Elch. Z. 12 (April 05) 1—6, (Mai 05) 24—27, (Juni 05) 51—57. Joh. Möller. Ueber elektrochemische Reaktionen in der organischen Chemie. Verf. gibt eine sehr ausführliche Zusammenstellung der organisch-elektrochemischen Methoden und Reaktionen, der Oxydation und Reduktion, der Substitutions- und Kondensationsvorgänge, der Synthesen mit dunklen elektrischen Entladungen und der pyrogenen Reaktion mittels des elektrischen Stroms. Zum Schluss fasst Verf. die Ergebnisse zusammen: Nimmt man zum Schluss eine Rekapitulation über die Anwendbarkeit und Bedeutung der elektrochemisch-organischen Reaktionen vor, so ergibt sich, dass die Ionenreaktionen unter sich nur theoretisches Interesse beanspruchen, und auch wegen der beschränkten Fähigkeit organischer Verbindungen, Ionen zu bilden, nicht zahlreich auftreten können. Noch beschränkter ist das Gebiet der rein elektrochemischen Substitutions- und Kondensationsreaktionen. Oxydationen sind mehrfach durchgeführt worden, aber nur wenige besitzen eine technische Bedeutung, z. B. Jodoformdarstellung, Oxydation von Anthracen u. s. w. Eine erhebliche technische Bedeutung haben dagegen elektrolytische Reduktionsvorgänge. H. D.

ib. 12 (April 05) 12—15, (Mai 05) 33—35, (Juni 05) 57—59, (Juli 05) 78—81, (August 05) 96—100. M. Krüger. Die Elektrochemie im Jahre 1904. (Fortsetzung und Schluss.) Verf. gibt, wie er es in jedem Jahre getan hat, eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die Fortschritte der Elektrochemie. H. D.

ib. (Juni 05) 48—51. Theodor Gross. Ueber die Zerlegbarkeit des Siliciums. Verf. will mit Hilfe von Wechselströmen zwischen zwei Silberelektroden in einem geschmolzenen Elektrolyten (Auflösung von SiO_2 in KOH) ein Zerlegungsprodukt des Siliciums erhalten haben. Auch aus schwarzem Feuerstein hat er einen nach seiner Ansicht neuen Körper gewonnen. Schliesslich gibt Verf. an, dass schmelzender Schwefel in der Nähe seines Siedepunktes unter Polarisation zerlegt wird. Dass die Schlüsse des Verf., die er aus seinen Versuchen zieht, keineswegs gerechtfertigt sind, braucht wohl kaum bemerkt zu werden. H. D.

ib. (Juli 05) 74—78, und (September 05) 115—119. R. Mewes. Einige Bemerkungen über den

zweiten Hauptsatz mit besonderer Berücksichtigung seiner Beziehungen zur Theorie der Elektrolyse. Verf. ist der Ansicht, dass der Carnot-Clausiussche Satz oder der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie falsch ist, und sucht dies auf zwei Wegen, die sich wegen ihrer rein mathematischen Natur im Auszug nicht wiedergeben lassen, zu beweisen. Der zweite Hauptsatz darf nach Ansicht des Verfassers weder bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Wärmekraftmaschine noch auch in der Elektrolyse zur Beurteilung und Erklärung elektrolytischer Arbeitsvorgänge herangezogen werden. Eine Widerlegung ist im Rahmen eines Referates natürlich nicht möglich. H. D.

ib. (Sept. 05) 119—125. R. Hermann. Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft der Elektrochemie in Deutschland. Verf. greift die deutsche Elektrochemie in diesem Aufsatze sehr scharf an und stellt ihr gegenüber als Muster die praktische Elektrochemie, wie sie in Amerika getrieben wird. Er gibt die Schuld an den „Misserfolgen" Deutschlands in Bezug auf Elektrochemie der elektrochemischen Theorie, und scheint der Ansicht zu sein, dass es besser ist, experimentell zu pantschen, ohne durch Kenntnisse gestört zu werden. Speziell hat er es auf die neueren Theorieen abgesehen und hält das Aufstellen einer Theorie für äusserst schädlich. Sehr unangenehm wird es den Leser berühren, den Privatbrief eines Engländers oder Amerikaners abgedruckt zu sehen, der sich sehr wenig dankbar gegen seine deutschen elektrochemischen Lehrer erweist und ihre Lehrweise herunterreisst. Zwar sind die Namen nicht genannt, aber es ist klar erkennbar, dass er zwei unserer bedeutendsten Elektrochemiker meint. Die Redaktion, die sich mit dem Aufsatz in einer Fussnote nicht in allen Punkten einverstanden erklärt, hätte gut getan, einen Schritt weiter zu gehen und das Manuskript zurückzugeben; denn ein junger Ausländer ist sicher nicht befähigt, unsere chemische Lehrweise zu beurteilen. H. D.

ib. (Okt. 05) 133—135, (Nov. 05) 158—160, (Dez. 05) 189—191. A. Neuburger. Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Elektrochemie. Verf. setzt seine geschichtliche Darstellung der Elektrochemie fort. In vorliegendem Teil beschäftigt er sich mit den Arbeiten Faradays. Fortsetzung ist angekündigt. H. D.

ib. (Dez. 05) 177—178. Theodor Gross. Ueber die Einwirkung von Wechselströmen auf die Elektroden. Verf. liess einen Wechselstrom von 120 Volt 12 Amp. und 50 Perioden durch eine Lösung von K_2SO_4 in HNO_3 zwischen Platinelektroden wirken. Er erhielt zuerst geringe Gasentwicklung, die dann vollkommen aufhörte. Eine Erklärung hierfür und für einige andere ähnliche Beobachtungen versucht er nicht. Offenbar liegt das Aufhören daran, dass die Elektroden aufgelockert und somit geeigneter werden, die Wiedervereinigung der Elektrolysenprodukte zu beschleunigen. Darauf weist auch die Beobachtung des Verfassers hin, dass Einsetzen einer neuen Platinelektrode oder Ausglühen der schon gebrauchten die Gasentwicklung wieder hervorbringt. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Elch. Z. 12 (April 05), 1—6. Dr. H. Mennicke. Fortschritte auf dem Gebiet der Entzinnung von Weissblechabfällen und ähnlichen Materialien, sowie der dabei entstehenden Ab- und Nebenprodukte seit dem Jahre 1902, besonders in elektrochemischer Hinsicht. Verf. bespricht hier einige Patente der Weissblechentzinnung (die Patente der Soc. Anonym L'Autométallurgie, Wirtz, Davis, Eaton, Vortmann und Spitzer). Sodann werden Vorrichtungen und Apparate zur Entzinnung von Weissblechabfällen beschrieben und eine Zusammenstellung der Literatur über dieses Thema gegeben.

ib. 12 (Mai 05), 27—33. Derselbe. Dasselbe. Verf. beschreibt das Aetznatron- und Stannatverfahren, und zum Schluss erwähnt er sein eignes Patent und einige seiner Versuche. Verf. hat das Aetznatronverfahren, welches sich bis jetzt am besten bewährt hat, zu ersetzen, resp. zu verbessern gesucht, indem er Mischungen von $SnCl_2$ mit Ammonalaun, $NaCl$, $NaOH$, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CO_3, Na_2CO_3 u. s. w. versuchte. In Summa ergaben sich aber gegenüber dem einfachen alkalischen Elektrolyten wirklich technische und ökonomische Vorteile nicht, nur der Elektrolyt von $NaCl + NaOH$ ergab befriedigende Resultate in der praktischen Ausführung und Kalkulation, doch muss immer so viel $NaOH$ vorhanden sein, dass keine Ausscheidung von Zinnsäure stattfindet. Allgemein kommt Verf. zu dem Resultat, „dass trotz vieler neuer Patente in der neuen Zeit ein wirklich epochemachendes und umstürzlerisch wirkendes Verfahren, sowohl zur Entzinnung von Weissblechabfällen, als auch zur Bearbeitung von Elektrolytzinnschwamm oder der bei dieser fallenden Produkte nicht vorhanden ist". Es bleibt also das alkalische Entzinnungsverfahren für den Grossbetrieb das einfachste, sicherste und rentabelste, für die Aufarbeitung der Rückstände und Schlacken sind die hüttenmännischen metallurgischen Methoden allen anderen überlegen. H. D.

ib. 12 (April 05), 16—17. Elektrometallurgie des Eisens. Der ungenannte Verf. beginnt hier mit der Geschichte der elektrischen Eisendarstellung, die mit dem Verfahren von Siemens anfängt.

ib. 12 (Mai 05), 37—38. Dasselbe. Hier beginnt Verf. mit der Beschreibung des Stassano-Verfahrens.

ib. 12 (Juni 05), 60—61. Dasselbe. Fortsetzung über das Stassano-Verfahren und Kostenrechnung.

ib. 12 (Juli 05), 82—83. Dasselbe. Beschreibung und Abbildung des Ofens von Stassano.

ib. 12 (August 05), 101—102. Dasselbe. Hier wird eine Berichtigung von Engelhardt, betreffs des Kjellinschen Verfahrens abgedruckt.

ib. 12 (Sept. 05), 126—127. Dasselbe. Der Verf. beginnt mit der Beschreibung des Prozesses Héroult.

ib. 12 (Okt. 05), 146—148. Dasselbe. Fortsetzung über den Prozess Héroult.

ib. 12 (Nov. 05), 168—170. Dasselbe. Einzelheiten über den Héroult-Prozess. Fortsetzung angekündigt. H. D.

ib. 12 (Juli 05), 69—74. O. Kausch. Neuerungen auf dem Gebiet der Erzeugung des Ozons auf elektrischem Wege. Im Anschluss an eine frühere Uebersicht werden hier die neueren Ozonapparate abgebildet und beschrieben, und zwar Patente von Strong, Courtis, Yarnold und Otto.

ib. 12 (August 05), 91—96. Derselbe. Dasselbe. Schluss des oben genannten Artikels, Beschreibung der Patente

von Blackmarr und Wilford, Déchaux, Ozon Mattschappij.

ib. **12** (Sept. 05), 112—114. H. Mennicke. Elektrische Zinngewinnung und Zinnraffination mit Fluss- und Kieselflusssäure.

ib. **12** (Okt. 05), 136—140). Derselbe. Dasselbe.

ib. **12** (Nov. 05), 161—164. Derselbe. Dasselbe.

ib. **12** (Dez. 05), 180—186. Derselbe. Dasselbe. Es existiert bis jetzt kein einfaches elektrolytisches Verfahren, zinnhaltige Materialien zu behandeln und das ausgelaugte Metall direkt in kristallinischem oder kompaktem Zustand abzuscheiden. Es liegt hierfür ein um so grösseres Bedürfnis vor, als das *Sn* wertvoller ist als andere unedle Metalle und weil die metallurgischen Verfahren nicht im stande sind, Verunreinigungen wie *Pb* ganz zu entfernen. Die elektrolytische Raffination dürfte zwar durchführbar sein, aber sich erst durch die Gewinnung der im *Sn* vorhandenen edlen Metalle rentabel gestalten. Leider hat aber das Zinn selten wertvolle Gesellschafter, höchstens *Bi*, und die vollkommene Entfernung des *Pb* macht auch elektrolytisch Schwierigkeiten. Verf. versucht das Bettsche Bleiverfahren, welches er eingehend beschreibt, für Zinn umzuarbeiten. Die Anwendung dieses Verfahrens auf *Sn* wird aber dadurch schwierig, dass es ein dem unlöslichen PbF_2 analoges *Sn*-Salz nicht gibt. Ausserdem enthält das *Sn* meist mehr Verunreinigungen als das Rohblei. Verf. elektrolysiert in Holzgefässen und benutzt einen Elektrolyten, der aus einer Auflösung von Quarz in 17,5 prozentiger Flusssäure erhalten wird. Die so entstandene Mischung von *HF* und H_2SiF_6 wird mit Oxyden des Zinns zusammengebracht. Folgendes sind die Vorschriften von Betts, nach denen sich der Verf. richtete: Nach Betts enthält der Elektrolyt 8% *Pb* und 11% freie Kieselflusssäure. Die Anoden sind 5 cm dick, Elektrodenabstand 4 bis 5 cm, Spannung 0,2 bis 0,175 Volt; 1 Tonne Blei bedarf zum Ausfallen 260000 Ampèrestunden, was bei 0,25 Volt 87 effektiven PS. oder 100 PS. an der Maschine entspricht. Verf. untersuchte zunächst, welche Metalle mit in Lösung gehen, und welche im Schlamm zurückbleiben, wenn er obige Vorschriften auf das *Sn* anwandte. Abgesehen von den 10% zurückbleibenden Bleiteilen ist eine absolute Trennung hier nicht zu erreichen, wenn auch die bleibenden Verunreinigungen nur tausendstel Prozent ausmachen. Anodisch lösen sich *Pb*, *Sn*, *Zn*, *Ni*, *Co* und *Fe*. Unlöslich dagegen sind *Sb*, *Cu*, *Bi*, *As*, *Ag*, *Au*. Das ist insofern günstig, als die letztgenannten Metalle die häufigsten und gefährlichsten Verunreinigungen des *Sn* bilden. Die Aufbereitung des Anodenschlammes macht beim *Sn* jedenfalls weniger Schwierigkeiten als beim *Pb*. Aehnlich wie beim Blei bleibt hier aber auch Zinn und mit ihm Blei im Anodenschlamm. Man müsste also versuchen, auf irgend eine Weise den Anodenschlamm von *Sn* und *Pb* metallurgisch zu befreien. Ist der Bleigehalt der Anode ursprünglich sehr klein, so ist sicher ein gutes Raffinadezinn in rentabler Weise zu erlangen. Ist aber *Pb* in grösserer Menge zugegen oder sollen gar Bleizinnlegierungen aufgearbeitet werden, so ist die Aussicht sehr schlecht. Verf. stellt die Punkte zusammen, die bei der technischen Raffination in Betracht kommen und beschreibt die Versuche von Senn (diese Zeitschrift **11**, 229) über die Aufarbeitung von Bleilegierungen. Ebenso wie hier, wird man auch beim Zinn, je nach der Zusammensetzung der Legierung, andere Vorschriften befolgen müssen, was die Raffination natürlich entschieden schwieriger macht. Verf. benutzte zu seinen Versuchen, die er sehr wenig klar und übersichtlich zusammenstellt, Zinnlösungen mit 10% *Sn* und 10% freier Kieselflusssäure. Stromdichte 1 Amp. pro Quadratdecimeter, Temperatur 20°, Elektrodenabstand meist 5 cm. Günstig ist, dass *Bi*, *Cu*, *As* und *Sb* überhaupt nicht gelöst werden und dass von den angreifbaren Metallen *Fe* und *Zn* grössere Mengen vorhanden sein müssen, ehe sie störend wirken. *Co* und *Ni* scheiden wegen ihres seltenen Vorkommens im *Zn* von vornherein aus. Freie Flusssäure greift den Anodenschlamm an, deshalb muss das Vorhandensein von *HF* durchaus vermieden werden, was im Grossbetrieb Schwierigkeiten machen dürfte. Verf. versuchte zunächst mit seinem Elektrolyten die Entzinnung von Weissblechabfällen und erhielt gute Resultate. Dann wurden Zinnbleilegierungen als Anode benutzt. Der Elektrolyt wurde aber bald trübe durch Ausscheidung von PbF_2, und dadurch wird die ursprüngliche glatte und festhaftende Metallabscheidung schwammig. Schwammbildung tritt überhaupt immer dann auf, wenn in Bezug auf Säuretiter und Konzentration nicht bestimmte Vorschriften innegehalten werden. Der Elektrolyt ändert sich aber während der Elektrolyse leider fortwährend. Eine *Pb*-Abscheidung tritt erst ein, wenn das *Pb* in der Lösung infolge der anodischen Auflösung eine bestimmte Konzentration überschritten hat. Im allgemeinen schliesst Verf. aus seinen Versuchen, dass man durch Aenderung der Elektrolytzusammensetzung keine wesentlich günstigeren Resultate erzielen dürfte. Von einer Bleizinntrennung ist überhaupt nicht die Rede, denn, wie oben bemerkt, beginnt das Blei von einer bestimmten Konzentration ab, sich mit auszuscheiden. Will man dies verhindern, so muss man den Elektrolyten, bevor diese Konzentration erreicht ist, vom Blei befreien, wofür Verf. einige chemische Methoden anführt. Wesentlich ist die Möglichkeit, eiserne Kathoden zu benutzen; aber man darf keine Lösung verwenden, die zu viel Säure enthält, weil dann Eisen gelöst wird und dies zur Schwammbildung Anlass gibt. Verf schliesst aus einigen Versuchen, dass die Schwammbildung eine Folge des Mitausscheidens von Blei ist und gibt noch eine Reihe weiterer Einzelversuche an. Die Darstellung ist aber leider so unübersichtlich, dass man nur mit grösster Mühe das Wesentliche und Brauchbare aus seiner Arbeit herausschälen kann. Zusammenfassend sagt Verf.: 1. Die Darstellung des Elektrolyten ist schwieriger als die für die Raffination des Bleies. 2. Entfernung des *HF* ist unbedingt erforderlich. 3. Die Regeneration und Aufarbeitung des gebrauchten Elektrolyten ist schwieriger als bei dem Bettschen Verfahren. 4. Die Stromausbeute ist erheblich niedriger. 5. Unter gewissen Umständen kann man dichtes, festsitzendes und glänzendes Raffinadezinn erhalten. 6. Ist wenig Blei in der Lösung, so ist die Rohzinn-Raffination wirtschaftlich mit positivem Erfolg möglich. 7. Die partielle Darstellung von reinem Zinn aus Bleilegierungen ist wohl durchführbar, aber nicht rentabel. 8. Auch eine rentable Kombination chemischer und elektrochemischer Prozesse scheint für die Bleizinntrennung in grossem Maassstab nicht möglich zu sein.

H. D.

ib. **12** (Okt. 05), 140—146. R. S. Hutton und W. H. Patterson. Elektrisch geheizte Kohlen-Röhrenöfen. Verff. beschreiben Formen von Kohlen-Röhrenöfen, ohne aber Priorität oder für ihre Formen eine Ueberlegenheit über die von anderen Autoren beschriebenen zu beanspruchen. Zu beachten ist, dass die Enden der vom Strom durchflossenen Röhren dick genug sind, um nicht heiss zu werden, dass die Oberfläche gegen Luft geschützt und von einem Wärme-Isolator bedeckt ist, der mit Kohle nicht reagiert. Die erste, von den Verff. beschriebene Form ist eine durchbohrte Graphitstange, an deren Enden Graphitplatten mit Kupferzuführung geschraubt waren; letztere waren auf Schiebern so montiert, dass eine Bruchgefahr infolge der Aus-

dehnung nicht zu fürchten war. Magnesia als Deckschicht ist nicht geeignet, weil sie zu sehr schwindet und Risse bekommt. Am besten eignet sich Carborundum, das die Wärme sehr schlecht leitet und als Reduktionsmittel die Röhre vor der Luft schützt Man verwendet feine Körner, die bei der ersten Erwärmung zusammensintern und einen festen Mantel bilden. — Ferner benutzten Verff. Röhren aus gepresstem Kohlenstoff, die man von Bogenlampenfabriken bekommt. Da die Kohle sich schwer bearbeiten lässt, verkupfert man die Enden zwecks Stromzuführung elektrolytisch und lötet Kupferröhren auf, die gekühlt werden. Verff. beschreiben noch einige, für spezielle Zwecke bestimmte Formen.
H. D.

ib. 12 (Nov. 05), 155—158. J. Heinemann. Der „Bijur"-Akkumulator. Wir haben den Akkumulator bereits diese Zeitschr. **11**, 967 nach dem deutschen Patent beschrieben. Verf. hebt einige Vorteile der Bijur-Platten hervor. Die in der Platte vorhandenen länglichen Löcher schliessen sich nicht ganz infolge der Formierung, so dass die Säure frei hindurch fliessen kann. Die entstehenden Oxyde werden, weil sie rund um Stäbe herumliegen, ausserordentlich festgehalten, und weil die Stäbe Raum zur Ausdehnung haben, werfen sich die Platten nicht. Die Kapazität ist um etwa 20% höher, bei etwa 10% grösserem Bleigewicht, als die älterer Formen, und die Ladung soll sich mit 2,4 bis 2,5 Volt vollständig durchführen lassen (bei älteren Formen sind zur vollständigen Ladung bekanntlich zum Schluss 2,7 Volt nötig), wodurch eine Energieersparnis eintritt. H. D.

Elektrotechn. Anz. 22 (1. 6. 05), 533—534. Akkumulator von Bijur siehe vor. Ref.

ib. 22 (15. 10. 05). Das französische Block-Element (auch Postal. Rundschau **1905**, Nr. 17). Dies Trockenelement unterscheidet sich von den bekannteren nur in der Form, insofern es in einem viereckigen Kasten eingebaut ist, und in der Paste. Letztere besteht aus Kokusnussfaser, die durch eine geeignete Vorbehandlung gelockert und widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse gemacht wird. Sie kann an Flüssigkeit ihr eigenes Volumen aufnehmen, und hält diese auch bei erheblichem Druck fest. Der elektrische Widerstand der vollgesogenen Faser soll nicht grösser sein als der der Flüssigkeit selbst. Erregerflüssigkeit ist NH_4Cl, Elektroden sind 2 *Zn*-Platten und eine von pulverisierter Kohle und Braunstein umgebene Kohleplatte. Der Eichenholzkasten wird vorher paraffiniert, dann gefüllt, zugeschraubt, lackiert und mit undurchlässiger Leinwand umgeben. Inwendig werden Federn angebracht, die auf die *Zn*-Platten drücken, so dass der ganze Inhalt unter Druck bleibt; das soll den inneren Widerstand des Elementes erniedrigen (??). In der französischen Telegraphenverwaltung verwendet man Exemplare von 0,09 Ω, 1,6 Volt. Ein durch 10 Ω kurzgeschlossenes Element fiel in fünf Tagen von 1,6 auf 1,27 Volt, dann weiter in 75 Tagen auf 1 Volt, was auf vorzügliche Depolarisation hinweist. Das in der deutschen Post verwendete Hellesen-Element sank unter denselben Bedingungen ganz erheblich schneller. Die in dem Aufsatz für das Blockelement aufgestellte Reaktionsgleichung ist sicher nicht richtig. Leider ist das Element recht teuer. H. D.

TAGESNEUIGKEITEN.

In **Montreal** sind von der Regierung 60000 Mk. bewilligt, um in Sault St. Marie Versuche zur elektrischen Stahlerzeugung anzustellen. Die Cons. Lake Superieur Power Co. hat ein Gebäude und eine Dynamo von 400 PS. dafür zur Verfügung gestellt. Für die Provinz Ontario, die viel Eisenerze und reichlich Wasserkräfte hat, aber wenig Brennmaterial, dürfte die elektrische Eisenerzeugung von einer grossen Bedeutung werden.

Nach einem Bericht der Ann. de la Brac. de la Destill. werden in Frankreich Versuche gemacht, um auf dem Umwege über Carbid aus Kohle und Wasser Alkohol darzustellen. Bekanntlich geben die verschiedenen Metallcarbide bei der Behandlung mit Wasser oder Säuren verschiedene Kohlenwasserstoffe, einige darunter Aethylengas. Durch passende Wahl der Metalle (das benutzte Gemisch ist noch Geheimnis) wird ein Carbid gewonnen, welches langsam und ohne starke Wärmeentwicklung Aethylen bildet. Da die Metalloxyde immer wieder gebraucht werden, kostet das Aethylen nur Kohlen und Energie. Durch Einpumpen in H_2SO_4 gewinnt man daraus Aetherschwefelsäure, und wenn diese mit wenig Wasser behandelt wird, gibt sie Alkohol, während viel Wasser eine zu starke Erwärmung und Bildung von Aether, Essigsäure und Aceton verursachen würde. In St. Alban des Villars in Savoyen werden die Versuche im grossen durchgeführt. Bisher braucht man noch viermal soviel Kohle, als der Theorie nach nötig wäre.

Zusammenschluss der deutschen Wasserkraftbesitzer. Unter dieser Ueberschrift veröffentlicht L. Koch in der Bayerischen Handelszeitung einen Artikel, der die Gründung eines „Vereins deutscher Wasserkraftbesitzer" ankündigt. Sein hauptsächlicher Zweck ist Abwehr etwaiger Neubelastungen und Betriebserschwerungen, die infolge der angeblichen „Billigkeit" der Wasserkräfte den Besitzern von der Verwaltung und der Gesetzgebung auferlegt werden. Den Verein soll eine neue Zeitschrift, „Die Wasserkraft", unterstützen.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen, Kalk bei Köln a. Rh. D. R.-P. Nr. 165233, Kl. 21b. Patentiert vom 3. 8. 04 ab, ausgegeben am 7. 11. 05. Zwischenlage zur Trennung der Elektroden alkalischer Stromsammler unter Verwendung von Cellulosederivaten **(Nichtbleiakkumulator)**. Bisher geschah die Trennung der beiden Elektroden in alkalischen Akkumulatoren durch Hartgummi, weil die bei sauren Akkumulatoren üblichen Scheidewände von der Alkalilauge zerstört werden. Verfasserin benutzt Kunstseide, die ohne Nietrierung aus Cellulose gemacht ist, indem die bekannte Kupferoxydammoniakcelluloselösung durch Einpressen in Schwefelsäure in Fadenform ausgeschieden wird. Die Platten werden mit den Fäden umwickelt oder mit den aus denselben hergestellten Geweben umgeben. Die Kunstseide quillt in der Lauge auf, gewährt bei ganz geringem Gewicht eine ganz vorzügliche Stromleitung und vollständige Sicherheit des Einbaues, auch bei kleinem Plattenabstand. *H. D.*

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 18. Dezember 1905:

12i. W. 23549. Verfahren zur Darstellung von Baryumsuperoxydhydrat aus Baryumsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 8. 3. 05.

12o. St. 8894. Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze. O. Stillich, Charlottenburg. 20. 5. 04.

12q. C. 13025. Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoäthanolen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 20. 9. 04.

12q. F. 20269. Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoësäuren aus den entsprechenden Kresolen. P. Friedländer und O. Löw-Beer, Wien. 26. 5. 05.

21e. S. 20563. Drehspulen-Galvanometer mit verstellbarem magnetischen Nebenschluss und mit konstantem Widerstande des Dämpfungskreises. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 18. 1. 05.

21f. C. 12956. Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische Glühlampen aus den Oxyden seltener Erden und Ruthenium oder Osmium. J. M. Canello, Paris. 20. 8. 04.

21f. G. 17249. Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtelektroden aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und Zusätzen von Magnesia, Kalk, Ton oder dergl. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 6. 8. 02.

21f. G. 19062. Carbidhaltige Bogenlichtelektrode mit Umhüllung. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 23. 10. 03.

21f. H. 35168. Verfahren zur Herstellung von Leitern aus oxydierbarem Metall zum Einschmelzen in elektrische Glühlampen oder dergl. A. Ch. Hyde, Ealing, und K. R. Swan, London. 13. 4. 05.

Vom 21. Dezember 1905:

12h. M. 26140. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen und Dämpfen oder von Mischungen aus beiden mit elektrischen Entladungen zwischen rotierenden Elektroden. F. De Mare, Brüssel. 22. 9. 04.

12o. W. 21371. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und trisulfosäuren. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 5. 11. 03.

21b. Sch. 23617. Traggerüst für hochgespannte Sammlerbatterieen. L. Schöder, Berlin. 1. 4. 05.

85a. Sch. 21155. Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser mittels Ozon. A. Schneller, Ginneken bei Breda, und D. Koeleman, 's-Gravenhage. 9. 11. 03.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 18. Dezember 1905:

12g. 167423. Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 12. 11. 04.

12g. 167424. Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen; Zus. z. Pat. 167423. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 17. 3. 05.

12i. 167457. Verfahren zur Gewinnung von reinem Selen aus Bleikammerschlamm. H. Koch, Eisleben. 2. 12. 03.

12m. 167419. Verfahren zur Darstellung eines basischen Aluminiumsulfats. Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. 17. 4. 03.

12o. 167410. Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20. 5. 04.

12q. 167458. Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphthol. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 18. 8. 04.

12q. 167461. Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 12. 04.

12q. 167462. Verfahren zur Darstellung von *p*-Dialkylaminobenzhydrylaminen. E. Merck, Darmstadt. 9. 1. 04.

12q. 167463. Verfahren zur Darstellung von *p*-Dialkylaminobenzhydrylaminen; Zusatz zu Patent 167462. E. Merck, Darmstadt. 20. 2. 04.

22f. 167498. Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink; Zus. z. Pat. 167172. H. W. de Stucklé, Dieuze. 14. 8. 04.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Oesterreich.

Einspruchsfrist bis 15. Januar 1906.

Kl. 12d. Tanne, Rozniatow (Galizien). Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Gasgemischen und Verbindungen auf elektrolytischem Wege. Die zu behandelnden Gase werden zwischen zwei von einem entsprechend starken Strome durchflossene röhrenförmige Elektroden, welche in einem von aussen gefüllten Raume angeordnet sind, zugeleitet, und dort dem Einfluss des elektrischen Stromes ausgesetzt.

Kl. 40a. R. Mc. Knight, Philadelphia (Pennsylvanien, V. St. A.). Ausgestaltung des Verfahrens zum Rösten von metalloïdhaltigen Edelmetallerzen. Es wird nur so lange chlorierend geröstet, bis die vorhandenen Metalloïde verflüchtigt oder in eine Natriumverbindung verwandelt worden sind, worauf die Gewinnung der Edelmetalle aus den kondensierten, verflüchtigten Chloriden, beispielsweise mittels des Cyanprozesses und aus dem Röstprodukt mittels des Amalgamationsprozesses in bekannter Weise erfolgt.

Einspruchsfrist bis 1. Februar 1906.

Kl. 12a. E. Lanhoffer und Kontinentale Gesellschaft für angewandte Elektrizität, beide in Landeck (Tirol). Verfahren und Ofeneinrichtung für die Darstellung von Carbiden. Bei der Verwendung der Lichtbogenerhitzung, vorwiegend zur Bildung des Carbids, und der Widerstandserhitzung zum Dünnflüssigschmelzen desselben werden zwei Oefen, von welchen jeder abwechselnd mit Lichtbogen-

und mit Widerstandserhitzung betrieben werden kann, in der Weise kombiniert, dass, während der eine Ofen mittels Lichtbogens eine neue Carbidcharge bildet, die vorher gebildete Charge des anderen Ofens mittels Widerstandserhitzung flüssig geschmolzen wird.

Kl. 12b. H. L. Herrenschmidt, Le Genest, Mayenne (Frankreich). Verfahren zur Gewinnung von Vanadinsäure. Eine in bekannter Weise gewonnene Alkalivanadatlösung wird nach eventueller vorhergegangener Reinigung zur Sirupkonsistenz eingedampft und mit Schwefelsäure gefällt.

Einspruchsfrist bis 15. Februar 1906.

Kl. 12a. Compagnie de l'Ozone, Brevets et Procédés M. P. Otto, Paris. Drehbarer Ozonapparat. Der Apparat besteht aus einer centralen, hohlen Säule mit äusseren horizontalen Rippen, welche gleichzeitig die Zirkulationsleitung für die Luft oder den Sauerstoff und das Kühlwasser bildet, und einer Reihe kreisförmiger Ringe, die zwischen den Rippen der fixen Säule und auf einem beweglichen, mit einem von einem Dreiphasenstrom durchlaufenen Spulensystem versehenen Teil befestigt sind, wobei diese beiden Teile Rotor und Stator bilden und die Bewegung der Vorrichtung bewirken.

Kl. 48a. S. Heller und K. Baumgartl, Teplitz-Schönau. Verfahren zur Herstellung keramischer Kochgeschirre mit galvanischem Metallmantel. Eine fein gepulverte, aus Kupfer, Zink und ein wenig Gold bestehende, mit einer geringen Menge zähen Flusses und etwas calciniertem Borax versetzte Legierung wird auf das Geschirr aufgetragen und in der Muffel bei einer Temperatur von etwa 800° C. eingebrannt, worauf das Geschirr in bekannter Weise mit einem entsprechend dicken galvanischen Niederschlag versehen und poliert wird.

Patenterteilungen.

Vom 15. November 1905.

Kl. 18b. Pat. Nr. 22730. Verfahren zur direkten Erzeugung von Eisen und Stahl im Drehrohrofen. E. Fleischer, Dresden-Strehlen.

Kl. 42i. Pat. Nr. 22646. Verfahren und Vorrichtung zum Auffinden und Bestimmen von Erzlagern. The Electrical Ore Finding Company Limited, London.

Ungarn.

P. 1866. Phönix, Elektrotechnische Gesellschaft m. b. H., Berlin. Neuerungen an Elektrodenplatten für Sammler. VII/i.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

327054. Evesque. 13. 6. 03. Procédé pour activer les dépôts métalliques dans les opérations électrométallurgiques. Anode und Kathode werden zwischen die Pole eines Magneten gebracht, weil, wie Erfinder annimmt, der Niederschlag durch das magnetische Feld „aktiver" wird (!?). H. D.

328350. Société Electrométallurgique française. 9. 7. 03. Procédé de fabrication de l'acier par voie électrique. Zunächst wird in einem Bessemer-Konverter die mehr oder weniger mit *Si*, *Mn*, *S* oder *P* verunreinigte Schmelze behandelt, darauf das Metall aus dem Konverter direkt in den elektrisch erwärmten Tiegel gebracht und weiter im Schmelzfluss erhalten. Um etwa erwünschte Legierungen des *Fe* mit *Si*, *Cr*, *Ni*, *W*, *Mo* oder *V* herzustellen, werden die betreffenden Metalle zugefügt. H. D.

328801. Gin und la Société Anonyme de Métallurgie Nouvelle. 20. 7. 03. Procédé nouveau de l'extraction de cuivre avec ses minerais sulfureux. CuO oder $CuCO_3$ werden mit SO_2 behandelt, so dass sie eine Mischung von $CuSO_4$ und Cupro-Cuprisulfit bilden nach den Gleichungen:

$$3\,CuO + 3\,SO_2 = 3\,CuSO_3,$$
$$3\,CuSO_3 + CuO = Cu_2SO_3\,CuSO_3 + CuSO_4.$$

Das Doppelsulfit ist wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in H_2SO_4 und $CuSO_4$. Erwärmt man die Lösung unter einem Druck von 10 kg, so zerfällt das Doppelsulfit nach der Gleichung:

$$Cu_2SO_3\,CuSO_3 = 2\,Cu + CuSO_4 + SO_2.$$

Etwa vorhandenes Eisen fällt als Sulfat oder Sulfit aus, die trübe Flüssigkeit wird unter Druck filtriert. Man erhält eine $CuSO_4$-Lösung, die man konzentriert, und einen Schlamm von *Cu*, $FeSO_3$ und $FeSO_4$. Aus diesen wäscht man das Eisensulfat aus, oxydiert, wäscht $FeSO_4$ wieder aus, und erhält so ein sehr reines *Cu*, welches in den Schmelzofen wandert. H. D.

328838. Van Arsdale. 6. 8. 03. Procédé d'extraction du cuivre contenu dans les minerais cuprifères. SO_2 wird in eine Lösung von $CuSO_4$ eingeleitet, in welcher die auszuziehenden Erze suspendiert sind. Man sättigt die Lösung mit SO_2 und erwärmt bis zum Kochen. Ein Teil des *Cu* fällt aus. Es ist vorteilhaft, unter Druck und in Gegenwart von SO_2 zu erwärmen, wobei man einen reichlichen *Cu*-Niederschlag erhält. Die Gegenwart von $FeSO_4$ ist vorteilhaft; man setzt so viel hinzu, dass die Lösung 10% $CuSO_4$ und 10% $FeSO_4$ enthält (siehe auch das vorige Patent Nr. 328801). H. D.

329013. Keller. 24. 7. 03. Perfectionnements aux procédés de fusion et d'affinage électrique. Es handelt sich um einen Widerstandsofen mit zwei parallelen Elektroden, von denen jede von einem besonderen Feuerraum umschlossen ist. In diesen Feuerräumen spielen Lichtbogen oberhalb des Schmelzgutes, und zwar so, dass die Elektroden niemals mit dem Schmelzgut in Berührung kommen. H. D.

329071. Schwahn. 25. 7. 03. Procédé de réduction des composés d'aluminium. Eine Aluminiumverbindung, z. B. das Sulfat, wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels erwärmt. Letzteres enthält eine Schwefelverbindung, z. B. CS_2 (etwa 5%) und kann ein Kohlenwasserstoff oder eine Mischung desselben mit Wassergas, auch *CO* u. s. w. sein. Ob der Erfinder sein Patent versucht hat, ist dem Ref. zweifelhaft. H. D.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

Auf S. 803 (Heft 46), linke Spalte, sind in den beiden Formeln für die EMK eines Konzentrationselementes mit umkehrbaren Elektroden (wobei die Ueberführungszahl des zweiten Ions = 1 gesetzt worden ist) die rechten Gleichungsseiten mit 2 zu multiplizieren.

Malmström.

Berichtigung zu der Abhandlung:
***Die* Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen**[1]**.**

Von *James W. Mc Bain.*

Durch ein Versehen des Verfassers sind in der soeben veröffentlichten Abhandlung die Zeilen 23 bis 38 der ersten Spalte, S. 963 unrichtig stehen geblieben. Die betreffende Stelle sollte lauten: Wenn zwei der analytischen Bestandteile nur in einem einzigen Ion enthalten sein sollen, so ist auch dafür die beste Bestätigung die Identität der beobachteten Ueberführungen der fraglichen Komponenten, z. B. in Hittorfs Messungen von $H_2 \cdot AuCl_4O$. Hittorf hat mehrmals betont, dass es fast zwecklos ist, die gemessenen Ueberführungen durch die Bestimmung der Ueberführung eines dritten Bestandteils zu bestätigen, wenn letzterer gerade einer der Komponenten des Wassers (Wasserstoff- oder Hydroxylion) ist. Wenn zwei analytische Bestandteile in zwei Ionenpaaren (Anion + Kation) in demselben Verhältnis, und zwar für beide Paare entweder nur in den Kationen, oder in den Anionen, oder in allen vier Ionen vorkommen, so kann man durch die Uebereinstimmung der beobachteten Ueberführungen beider Bestandteile nicht erkennen, ob nur das eine Paar oder beide zusammen vorhanden sind, z. B. CdI_2 und $Cd(CdI_3)_2$. Zum Unterscheiden muss noch ein analytischer Bestandteil, der nötigenfalls hinzugefügt werden kann (nur nicht $H^{\cdot}$ oder OH'), gemessen werden. Ueberhaupt u. s. w.

Heidelberg, 23. Dezember 1905.

1) Diese Zeitschrift **11**, 961.

BÜCHERSCHAU.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Herausgegeben in vier Bänden von Professor **L. Pfaundler**, Graz. 10. Aufl. Bd. I.: Mechanik und Akustik. XIV und 544 S. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1905. Preis geh. 7 Mk.

Unter den grossen Lehrbüchern der Physik hat der Müller-Pouillet von jeher eine besondere Stelle eingenommen. Für seine Beliebtheit spricht auch die Tatsache, dass das Buch nunmehr bereits in zehnter Auflage zu erscheinen beginnt. Der Herausgeber, der auch schon in den vorigen Auflagen für eine zeitgemässe Umgestaltung vortrefflich Sorge zu tragen verstanden hat, hat im Interesse der schnellen Fertigstellung der Neuauflage ausser den an den früheren Auflagen tätigen Mitarbeitern noch eine Reihe weiterer Fachgenossen gewonnen. Ihre Namen, Lummer-Breslau, Wassmuth-Graz, Pernter-Wien, Drucker-Leipzig, W. Kaufmann-Bonn, Nippoldt-Potsdam, bürgen dafür, dass die Neuauflage in jeder Hinsicht dem Fortschritt der Wissenschaft gerecht werden wird. Jedenfalls gilt dies von der vorliegenden Abteilung.

Als ein besonderer Vorzug dieses Buches, welches nicht dem Physiker vom Fach, sondern den Naturwissenschaftlern im allgemeinen die Grundlagen der Physik übermitteln will, gilt von Anfang an die Ausstattung mit vorzüglichen Abbildungen. Ein Blick auf die grosse Reihe von Figuren, die, fast ohne des Textes zu bedürfen, eine ausgezeichnete Anschauung physikalischer Vorgänge und Gesetze vermittelt, zeigt in erfreulichster Weise, dass der alte Vorzug der Neuauflage in vollem Umfange zu eigen geblieben ist.

Es wird keiner weiteren Empfehlung bedürfen, um diesem beliebten Hilfsmittel zur Verbreitung physikalischer Kenntnisse die wünschenswerte Verbreitung in weitesten Kreisen verschaffen. R. A.

Adolf von Baeyers gesammelte Werke. Herausgegeben zur Feier des 70. Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden. Zwei Bände. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1905. Preis geh. 16 Mk., geb. 20 Mk.

Der Herausgabe der gesammelten Abhandlungen von Robert Bunsen und der Opera omnia von Marcel Nencki ist aus Anlass des 70. Geburtstages Adolfs von Baeyer eine Ausgabe aller bisherigen Arbeiten dieses Forschers gefolgt. Der grosse Nutzen solcher Gesamtausgaben liegt angesichts der immer grösser werdenden Zersplitterung der chemischen Literatur so klar zu Tage, dass er keiner Hervorhebung bedarf. Aber das vorliegende Werk bietet mehr, als eine Zusammenstellung der Werke eines Gelehrten, der auf eine beinahe 50jährige Forschertätigkeit zurückblicken kann, die in seltenem Maasse fruchtbar und anregend gewesen ist. Das Buch beginnt mit einer Abhandlung „Erinnerungen aus meinem Leben", die eine Schilderung von des Verfassers Ausbildungsgang entwerfen und zeigen, welche Umstände seine Aufmerksamkeit den einzelnen Gebieten zuführten, die er in grundlegenden Arbeiten behandelte. Um wie viel klarer würde uns der Entwicklungsgang so manchen hervorragenden Chemikers und damit die Entwicklung der Chemie selbst heute vor Augen stehen, wenn wir mehr solcher Selbstbiographieen besässen! Hier erfahren wir, welche Zufälligkeiten häufig die Anregung zu den fruchtbarsten Arbeiten gaben, hier wird uns der Zusammenhang der sich scheinbar über so verschiedenartige Gebiete erstreckenden Forschertätigkeit v. Baeyers erklärt. Auch polemische Wendungen fehlen dieser Einleitung nicht, so z. B. bei der Besprechung der Gründung des Verbandes der Laboratoriumsvorstände. Ueber die Strassburger Periode v. Baeyers berichtet eine mit Wärme und Humor geschriebene Abhandlung Emil Fischers. Die sodann folgenden, zwei stattliche Bände füllenden Abhandlungen reichen beinahe bis in die Kindheit der organischen Chemie zurück. Von der ersten aus dem Bunsenschen Laboratorium stammenden Arbeit aus dem Jahre 1857 führen sie uns durch die verschiedensten Gebiete chemischer Forschung, und da es stets grundlegende Fragen von theoretischer Bedeutung waren, zu deren Aufklärung die v. Baeyerschen Arbeiten unternommen wurden, so offenbart sich uns in ihnen der Werdegang der organischen Chemie in den letzten vier Jahrzehnten. Ein vorzügliches Bild des Verfassers schmückt das Werk, das für die Geschichte der Chemie von dauernder Bedeutung bleiben wird. M. Scholtz.

La Théorie moderne des phénomènes physiques. Radioactivité, ions, électrons. Von **Augusto Righi**, Professeur à l'université de Bologne. Uebersetzung der zweiten italienischen Ausgabe von Eugène Néculcéa. Vorwort von G. Lippmann. 126 Seiten mit 19 Figuren. Verlag L'éclairage électrique, Paris. 1906. Preis 3 Fr.

Wir brauchen nur auf das Erscheinen dieses kleinen Werkes in französischer Sprache, welches von G. Lippmann mit einer Vorrede versehen ist, aufmerksam zu machen. Die deutsche Uebersetzung ist diese Zeitschrift **11**, 959 besprochen. H. D.

La séparation électromagnétique et électrostatique des minerais. Von **Désiré Korda**, Ingénieur. 210 Seiten mit 54 Figuren. Verlag L'éclairage électrique, Paris. 1905. Preis 6 Fr.

Die elektromagnetischen Erdscheider und neuerdings auch die elektrostatischen sind für die Metallurgie von einer besonders grossen Wichtigkeit geworden, da mit ihrer Hilfe eine nutzbringende Ausbringung auch vieler ärmerer Erze möglich ist, die früher auf die Halde geschüttet werden mussten. Die elektromagnetischen Erzscheider haben in den allerletzten

Jahren eine bemerkenswerte Vervollkommnung erfahren, und es wird noch immer fleissig an ihrer weiteren Ausbildung gearbeitet. Jedenfalls ist auf diesem Gebiete noch manche dankbare Erfindung möglich, und so wird das vorliegende Buch nicht nur dem Metallurgen, sondern auch dem Erfinder von Profession sehr w kommen sein, obgleich wir in der deutschen Spra ein (wenn auch weniger umfangreiches) gutes Bu über Erzscheidung besitzen (Langguth, Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. S.). H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Technische Hochschule). Prof. Dr. W. Reichel (Elektrotechnik) wurde zum Geheimen Regierungsrat ernannt.

Budapest (Universität). Prof. Dr. Al. Sigmond habilitierte sich für landwirtschaftliche Chemie.

Genf (Universität). Der Professor der Chemie Dr. Ph. Guye hat einen Ruf an die Universität Brüssel abgelehnt.

Göttingen. Privatdozent Dr. Zermelo (Mathematik) erhielt den Titel Professor.

Karlsruhe. Der Leiter des technisch-chemischen Instituts der Hochschule Prof. Dr. R. Haass ist im Alter von 58 Jahren gestorben.

New York. Dr. H. Moody wurde zum a. o. Professor der analytischen Chemie ernannt.

Rostock. Prof. Dr. Dieterici-Hannover nahm den Ruf als o. Professor und Nachfolger von Professor Matthiessen an.

JUBILÄUMS-STIFTUNG DER DEUTSCHEN INDUSTRIE.

Anträge auf Bewilligung von Geldmitteln aus dem Fonds der Jubiläums-Stiftung der deutschen Industrie, die in der im Mai 1906 stattfindenden ordentlichen Sitzung des Kuratoriums zur Beratung und Beschlussfassung gelangen sollen, sind spätestens bis zum 1. Februar 1906 an den Vorsitzenden des Kuratoriums einzureichen. Druckabzüge der Leitsätze für die Stellung u. s. w. derartiger Anträge sind von der Geschäftsstelle der Jubiläums-Stiftung — Charlottenburg, Technische Hochschule, Berliner Strasse 151 — kostenlos zu beziehen.

NACHRICHT DER REDAKTION.

Beim Citieren der Fachliteratur ist wohl allerseits die Schwierigkeit zu Tage getreten, passende abkürzende Bezeichnungen für die betreffenden Zeitschriften zu wählen, und in den verschiedenen abkürzenden Organen sind daher vielfach sehr verschiedene Bezeichnungen für dieselbe Zeitschrift im Gebrauch. Um der entstehenden Schwierigkeit, soweit es an uns ist, abzuhelfen, haben wir mit dem neuen Jahrgang für unsere Zeitschrift die abkürzende Bezeichnung Z. f. Elektroch. auf dem Titelblatt jedes Heftes eingeführt und empfehlen diese Abkürzung zu allgemeinem Gebrauch.

Gleichzeitig möchten wir allen Zeitschriften ein analoges Vorgehen empfehlen, dadurch könnte binnen kurzem in der chemischen Literatur eine einheitliche, offizielle und allgemein verstandene Abkürzung ihrer Citate erreicht werden. Die Redaktion.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 19. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1046. Brunner, Dr., Assistent am chemischen Institut, Greifswald, Kapaunenstrasse; durch W. Nernst.

„ 1047. Weinstein, Geh. Regierungsrat Prof. Dr., Charlottenburg, Werner Siemens-Str. 27/28; durch W. Nernst.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1102. Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität, München.

Nr. 1103. Schäffer, Dr. Hermann, Nahrungsmittelchemiker, Bremen, Markt 11, Ratsapotheke.

Adressenänderungen.

Nr. 615. Chiaraviglio, jetzt: Campañia Nacional de Mexicana Dinamito y explosions; Dinamito (Durango), Mexico, Via New York.

„ 617. Löwenstein, jetzt: Frankfurt a. M., Mendelssohn-Strasse 63.

„ 719. Grossmann, jetzt: Dresden-N., Königsbrücker Strasse 22, part.

„ 846. Siemens, jetzt: Griesheim a. M.

„ 892. Zilkens, jetzt: Köln-Ehrenfeld, Ottostr. 31.

„ 895. Trautz, jetzt: Privatdozent.

„ 904. Leimbach, jetzt: Lehramtspraktikant, Karlsruhe, Kriegsstr. 152, II. Eingang, IV. Stock.

„ 958. Berl, jetzt: Zürich, Plattenstrasse 26.

„ 963. Lange, jetzt: Charlottenburg, Leibniz-Str. 56.

„ 986. Babarowsky, jetzt: Prag, Chemisches Institut, Na Slupi.

„ 1004. Goldschmidt, jetzt: Breslau I, Ohlauer Stadtgraben 26.

„ 1023. Fox, jetzt: Christiania, Jukognitogade 33.

„ 1092. Zürcher, jetzt: Via degli Artisti 1, I, Firenze, Italien.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 12. Januar 1906. Nr. 2. (S. 25—36.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ELEKTROMETALLURGIE DES EISENS UND DER EISENLEGIERUNGEN.

Das reine Eisen hat keine technische Bedeutung, die Industrie erzeugt und verarbeitet nur Legierungen des Eisens. Die elektrolytischen Methoden zur Herstellung von reinem Eisen haben nur Interesse für den Galvanotechniker oder in wissenschaftlicher Hinsicht[1]). Zwar haben C. F. Burgess und C. Hambuechen[2]) die Konkurrenzfähigkeit des Elektrolyteisens mit den teuer bezahlten, besten Eisensorten auf Grund ihrer Laboratoriumsversuche betont und Elektrolyteisen als Material zur Herstellung reiner Eisenverbindungen und für Einstellung von Normallösungen empfohlen, die Grundlagen für einen Erfolg der elektrolytischen Methode scheinen jedoch bei der Gewinnung von Eisen weniger als bei irgend einem anderen Metall gegeben zu sein. Es ist eine Charakteristik der elektrolytischen Schwermetallgewinnung, dass sie sich, von der Weissblechentzinnung abgesehen, nur bei oder mit Edelmetallgewinnung bewährt (Kupfer-, Blei-, Goldraffination, wo Edelmetalle in Anodenschlamm glatt erhalten werden), so werden *Ni*, *Co*, *Fe*, *Sb*, *Bi* nicht, *Zn* und *Pb* nur in sehr bescheidenem Maasse elektrolytisch gewonnen. Dieses Resultat steht in keinem Verhältnis zu der grossen Summe aufgewendeter Arbeit und Versuchskosten. Die Ursache dieses für die weitere Entwicklung der Elektrometallurgie der Schwermetalle bemerkenswerten Umstandes scheint an zwei Punkten zu liegen: der Schwierigkeit, auf billige Weise die für die Elektrolyse erforderlichen reinen Lösungen zu gewinnen, und an der geringen Durchsetzfähigkeit elektrolytischer Anlagen. Man vergleiche zu dem letzteren Punkte den Platzbedarf, die Anlagekosten und die Manipulationserfordernisse eines 200 Tonnen-Kupfer-Schachtofens[3]) und einer 100 Tonnen-Elektrolytkupfer-Raffinationsanlage. Bei Verwendung von unlöslichen Anoden würden Platzbedarf, Anlagekosten und Manipulationserfordernisse unter Umständen auf das Zehnfache steigen können. (*Zn*, *Cu*, *Ni* erfordern bei unlöslichen Anoden praktisch 2,5 bis 3 Volt, gegen 0,30 Volt bei der *Cu*-Raffination.)

Diese Nachteile elektrolytischer Arbeitsweise vermeidet der elektrische Ofen, welcher nach der Entwicklung der letzten Jahre das bedeutendste elektrometallurgische Hilfsmittel werden wird. Die Möglichkeit, mit ihm die für gewisse Reaktionen erforderlichen höchsten Temperaturen leicht und konzentriert zu erzielen, sichern dem elektrischen Ofen in allen Fällen, wo höchste Temperaturen unbedingt notwenig sind, entschiedene Ueberlegenheit über die gewöhnlichen metallurgischen Methoden. In Grenzgebieten, also bei Temperaturen von 1000 bis 1800°, wird der elektrische Ofen in vielen Fällen wegen seiner Eigenart, hohe Temperaturen bequem und direkt in dem zu erhitzenden Material zu erzeugen, vorteilhafte Anwendung finden, die sich mit jeder Verbilligung der Beschaffungskosten elektrischer Energie steigern wird.

In dieses Grenzgebiet fällt die Anwendung des elektrischen Ofens bei der Eisen- und Stahlherstellung, und zu seinem unbestrittenen Anwendungsfelde gehört die Herstellung hochprozentiger Ferrolegierungen, wie Ferrosilicium, Ferrochrom u. s. w.

Ueber elektrische Eisenherstellung sind bereits eine grosse Anzahl Veröffentlichungen erschienen, die sich mit dem Für und Wider der elektrischen Methoden beschäftigen[1]).

Die Neuhausener Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft hat die Lizenz des Héroultschen Verfahrens erworben und eine andere Gesellschaft „Elektrostahl" gebildet, die in einer Anlage der Firma Richard Lindenberg in Remscheid-Hasten das Verfahren ausführen wird. Von Interesse dürfte auch sein, dass die Röchlingschen Eisen- und Stahlwerke in Völklingen und andere bedeutende Hüttenwerke der Minettegegend elektrische Betriebe einzuführen beabsichtigen. Auch die Calciumcarbid-Genossenschaft Gurtnellen soll im verflossenen Jahre noch einen elektrischen Ofen mit 500 PS. in Betrieb gesetzt haben (Kjellins System).

Zur Zeit befindet sich Héroult in Kanada. Der Hauptzweck seiner Reise dürfte in der Ein-

1) A. Skrabal, diese Zeitschr. **10**, 749. Serg. Maximowitsch, ebenda **11**, 52.

2) Elektrochem. Ind. 1904, 184. A. Neuburger, Elektrochem. Zeitschr. **11**, 77.

3) Siehe Metallurgie, Spezialheft für metallurgische Ofenkonstruktionen, **1905**, Heft 17.

1) Unter anderem: Jahrb. d. Elektrochemie **1903**, **1904**, Aug. J. Rossi; Elektroch. u. Metallind. **3**, 53 (1905); F. W. Harbord, Faraday Lecture, 6. März 1905; C. Gin, La Rev. él. **41**, 1118 (1905), Vorzüge des elektr. Ofens; H. Wedding, Glückauf **41**, 1118 (1905), bezweifelt die Bedeutung des elektr. Ofens für Stahlindustrie; A. Neuburger, Berg- u. Hüttenm. Rundsch. **1905**, 334, Stassanoprozess; M. Laueau, Bull. Mens. Soc. Belge des Electriciens, Elektrochem. Ind. 1905, 433; A. Neuburger, Glückauf **41**, 607 (1905), Die einzelnen Verfahren; B. Neumann, Stahl u. Eisen 1904, 1905.

richtung seines Prozesses für die Stahlwerke in Syracuse bestehen. Ausserdem baut die kanadische Regierung in Sault St. Marie einen Héroultschen Schmelzofen, welchen Bau Héroult leitet[1]). Clerque hat hierzu elektrische Kraft und ein Gebäude vier Monate frei zur Verfügung gestellt.

Zu den interessantesten der mannigfachen Aufsätze des Jahres 1904 über elektrische Eisenherstellung gehört der „Bericht der kanadischen Kommission zum Studium der elektrothermischen Verfahren zur Eisen- und Stahlgewinnung in Europa". Die Kommission war im Auftrage der kanadischen Regierung gebildet und gehörten ihr an: Eugen Haanel als Leiter, C. E. Brown als Elektroingenieur, F. W. Harbord als Metallurge, sie besuchte die Werke in Gysinge, Kortfors, La Praz, Livet und Turin, wo ihr die Verfahren von Kjellin, Héroult, Keller, Stassano vorgeführt wurden. Dem Berichte ist folgendes entnommen:

Der Kjellinprozess in Gysinge.

In Gysinge wird Qualitätsstahl durch Zusammenschmelzen von Holzkohleroheisen und Eisenabfällen im Induktionsofen[2]) gewonnen. Eine Reinigung der Beschickung wird durch den Prozess nicht erzielt. Die Abwesenheit von Gasen gibt diesem elektrischen Verfahren Vorteile gegenüber dem gewöhnlichen Tiegelstahlprozesse. Ein Ofen mit 165 Kilowatt produzierte 4,1 Tonnen in 24 Stunden, also 47 % der theoretischen Menge; 80 Kilowatt waren erforderlich, um das geschmolzene Metall auf 1400° zu halten, entleert wurde bei 1700°. Etwa 40 % der Ofenbeschickung bleiben geschmolzen zurück, die neue Charge wird successive zugegeben in dem Maasse, wie sie einschmilzt; von Zeit zu Zeit wird die Schlacke von der Badoberfläche abgezogen. Schwierigkeiten traten auf, als es sich darum handelte, Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (0,2 %) zu erzeugen; der in Gysinge aufgestellte Ofen ermöglichte wegen der zur Verfügung stehenden, ungenügenden elektrischen Energie nicht, die erforderliche Temperatur schnell und hoch genug zu erzielen. Auch war es bei dem vorhandenen Ofen nicht möglich, die grosse Menge Schlacke, die sich bei der Herstellung niedrig gekohlten Stahles bildete, zu entfernen. Auf alle Fälle wird die Erzeugung niedrig gekohlter Stahlsorten im Kjellinofen wesentlich mehr elektrische Energie und Reparaturkosten bedingen, als die Gewinnung hoch gekohlter Stahlsorten.

---

1) Nach einem Vortrage von Hahn, Mannheim, Mannheimer Industrieztg.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **1903**, 518.

Wegen der grossen Selbstinduktion des sekundären Stromkreises (der primäre nahm 80 bis 90 Amp. bei 3000 bis 2600 Volt) beträgt das Verhältnis der effektiven Kilowatt zu den Kilovoltampère bei 13 bis 14 Perioden pro Sekunde nur etwa 0,65. Für grössere Oefen berechnete Kjellin die erforderliche Periodenzahl zu 4, wenn der Leistungsfaktor von 0,6 erreicht werden soll. Dies ist ein wesentlicher Nachteil des Kjellinofens, da er teure, abnormale Generatoren voraussetzt.

Zu den Versuchen wurde bestes schwedisches Holzkohle-Eisen (A) und Abfälle von wallonischem Stabeisen (B) verwendet, die Zusammensetzung war nachstehende:

	C	*Si*	*S*	*P*	*Mn*	*Cu*	*As*
A)	4,4	0,08	0,015	0,018	1,0	0,015	0,035
B)	0,2	0,03	0,003	0,009	0,12	0,008	0,035

Es wurden folgende drei Beschickungen eingeschmolzen:

	I	II	III
Roheisen A . .	300	100	—
Stahlabfälle . .	125	100	—
Stahleisenabfälle B	600	825	900
Siliciumeisen mit 12 % *Si* . . .	30	35	35
Ferromangan 80 %	1	1	2,5
Beschickung . .	1056 kg	1061 kg	937,5 kg
Reste von der vorangegangenen Schmelzung . .	700	700	700
Dauer der Schmelzung	6 Std.	$6^1/_2$	$7^1/_2$
Kilowattstunden .	857	994	1204
Stahlmenge . .	1030 kg	995 kg	kein ord. Abstich

Die erhaltenen Stahlsorten hatten folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1.

	C	*Si*	*S*	*P*	*Mn*	*As*	*Cu*	*Al*
I	1,082	0,194	0,008	0,01	0,24	0,012	0,03	—
II	0,417	0,145	0,008	0,01	0,11	0,02	0,03	—
III	0,098	0,026	0,012	0,012	0,144	0,022	0,03	—
andere Stahlsorten von Gysinge	0,91	0,21	0,011	0,015	0,77	—	—	—
	0,63	0,30	0,008	0,017	0,44	—	—	—
	0,07	0,012	0,009	0,013	0,06	—	—	—

Die Festigkeitseigenschaften des Gysingestahles zeigt nachstehende Tabelle 2.

Die Herstellungskosten des Gysingestahles errechnen sich wie folgt:

Löhne: In Gysinge erforderte der Ofenbetrieb bei durchschnittlich 3 Tonnen Tagesleistung zwölf Arbeiter, welche 30,70 Kr. erhielten.

Rohmaterial: Als mittlerer Bedarf einer Tonne Stahl sind anzunehmen:

Tabelle 2.

Probe	Beschreibung des Probestückes	Elastizitätsgrenze kg/qcm	Bruchfestigkeit kg/qcm	Dehnung in Prozent	Kontraktion in Prozent	Proportionalitätsgrenze	Bemerkungen
I	$1^1/_4$" rund	4650	8960	{ 7,1 / 7,33	6,8	4880	Bruch kristall. federig
II	$1^1/_4$" rund geschmirgelt	2925	5060	22	56,12	3210	seiden, ohne Kristalle
0,6 % C	1" rund geschmirgelt	4700	7550	{ 15,53 / 15,86	39,5	5115	matt, ohne Krist.
0,7 %	Desgl.	4560	7410	{ 16,03 / 16,40	42,08	4910	desgl.
0,8 %	Desgl.	5810	9940	{ 8,36 / 8,80	19,49	5550	kristall. federig
1,1 %	Desgl.	5430	9510	{ 10,53 / 10,33	21,56	5680	matt, schwach kristall.

Tabelle 3.

Weitere Untersuchungen des Kgl. mechanisch-technischen Instituts in Stockholm an 20 mm Probestäben von Gysingestahl.

Probe	Elastizitätsgrenze kg/qcm	Elastizitätsmodul kg/qcm	Proportionalitätsgrenze kg/qcm	Bruchfestigkeit kg/qcm	Dehnung in Prozent	Kontraktion in Prozent
0,91 % C	4390	2 090 000	5640	9640	10,5	18,4
desgl. geglüht	4400	2 085 000	5100	9630	7,1	19,1
1,06 % C	4690	2 075 000	5000	7920	7,3	34,0
desgl. geglüht	4250	2 024 000	5150	9350	9,2	14,5
1,38 % C	3610	2 075 000	5310	8970	6,4	8,1
desgl. geglüht	4250	2 104 000	5460	9210	7,6	9,8
0,63 % C	3610	2 099 000	4400	7890	15,1	31,2
desgl. geglüht	3610	2 087 000	4080	7600	15,0	40,7
0,91 % C	4080	2 103 000	4550	7780	6,3	46,0
desgl. geglüht	4430	2 051 000	5070	9760	10,6	21,2
2,32 % C	3820	2 076 000	5670	7720	0,5	0,7
desgl. geglüht	4100	2 060 000	—	5540	0,0	0,2
1,80 % C, 0,21 Si, 0,017 P, 0,017 S, 0,47 Mn	6060	2 085 000	6380	8230	3,2	—
1,02 % C, 0,22 Si, 0,018 P, 0,020 S, 0,37 Mn	3670	2 073 000	4630	9060	7,0	—

300 kg bestes Roheisen,
600 „ wallon. Stabeisenabfälle,
94 „ Werkzeugstahlabfälle,
30 „ zwölfprozentiges Ferrosilicium,
1 „ 80 prozentiges Ferromangan.

Roheisen und Stabeisenabfälle können in Schweden zu 126 Mk. per 906 kg angenommen werden.

Erneuerungskosten per 1000 kg Stahl betragen nach einem zehnwöchigen Betriebsausweise, wobei 278000 kg Stahl erzeugt wurden:

Löhne für Aushauen des alten Futters	18 Oere,
Feuerfestes Material (Magnesit)	138 „
Löhne für die Ausführung . .	25 „
Tägliche Reparaturen	46 „
	227 Oere.

Ein 600 PS.-Ofen soll 16800 Mk. in der ersten Anschaffung kosten.

Elektrische Energie, übereinstimmend mit den Ermittelungen während der kurzen Versuchszeit kann als durchschnittlicher Energiebedarf pro 1000 kg Stahl 0,15 elektrisches PS.-Jahr (= 0,11 Kilowattjahr = 950 Kilowattstunden) angenommen werden. In Gysinge wurde das elektrische PS.-Jahr mit 42 Mk. bewertet.

Die Herstellungskosten von 1000 kg Stahl in Barren ergeben sich nach den vorstehenden Ziffern nun wie folgt:

1025 kg Rohmaterial . . .	133,00 Mk.,
Löhne für vier Arbeitsschichten	11,20 „
Erneuerungen u. Reparaturen	2,50 „
Elektrische Energie f. 950 Kilowattstunden	6,30 „
Barrenmulden	2,00 „
Verzinsung und Amortisation	2,50 „
	157,50 Mk.

Nach Angabe von F. W. Harbord erfordert der gewöhnliche Tiegelschmelzprozess in Sheffield 2 bis $3^1/_2$ Tonnen Koks und in den Gasöfen in Amerika und Deutschland 1 Tonne Kohle, die zu 10 Mk. anzusetzen ist, Löhne und Reparaturkosten werden beim Tiegelverfahren jedenfalls höher sein.

Wurde der Kjellinofen mit Roheisen und Erz (Herräng briquette mit 62 % Fe als Fe_2O_3) analog dem Herdprozess beschickt, so betrug die Ausbeute 59 % der mit Eisen allein erzielten — also etwa 1600 Kilowattstunden pro 1000 kg.

Der Héroultofen. In Kortfors (Schweden) und in La Praz (Savoyen) waren Oefen gleicher Bauart aufgestellt. In Kortfors wurde jedoch nicht auf Stahl, sondern auf Ferrosilicium gearbeitet. Nachstehende Fig. 9 zeigt einen Schnitt durch den Ofen System Héroult.

Ein eisengemanteltes kippbares Gefäss hat eine Ausfütterung HH mit Dolomitziegeln. Die Sohle und Seitenwände sind aus Dolomitstampfmasse. Ein Motor P dient der automatischen Elektrodenregulierung. Zwei Elektroden ε sind

an einem Bolzen an der Kippmulde befestigt. Der Strom geht von der Elektrode als Lichtbogen auf die Schlacke und von dieser in das geschmolzene Metallbad und von diesem durch die Schlacke zur zweiten Elektrode. Ein Teil des Stromes wird auch die Schlacke direkt durchfliessen. Die Ofenbelastung betrug in der Regel 4000 Amp. × 110 Volt. Ofenkosten mit Zubehör sollen 50000 Frcs. betragen.

Fig. 9.

Die aus Retortenkoks hergestellten Elektroden sind 360 × 360 × 1700 mm und sollen nur 10 Frcs. pro 100 kg kosten. Die Führung der Elektroden durch die Ofendecke war in Kortfors mit Wasserkühlung versehen, was später in La Praz eingeführt, die Vermehrung der Ofenleistung von 4 Tonnen auf 7 Tonnen ermöglicht habe (siehe Tabelle 4).

Bei Nr. 660 und analog auch bei Nr. 658 wurden Stahlabfälle und ein Teil des Kalkes beschickt, dann eingeschaltet, geschmolzen und während des Schmelzens wurde der Rest von Erz und Kalk zugefügt. War die Beschickung geschmolzen, so wurde die Schlacke nach Abstellen des Stromes sorgfältig abgelassen, so vollständig als möglich, und nun wurde eine zweite Schlacke durch Zusatz von 88 lbs Kalk, 22 lbs Sand, 22 lbs Flussspat zugefügt und geschmolzen, abgelassen und dann eine dritte Schlacke gebildet. Nach fünf Stunden war das Bad total geschmolzen, und wenn weicher kohlearmer Stahl beabsichtigt gewesen wäre, wäre er fertig gewesen. Zur Karburation wurden „Carburit" eine Mischung von reinem Eisen und Kohle zugefügt und 19 lbs Ferrosilicium von 12 %. War die Karburierung beendet, so wurde der Stahl in die Pfanne abgelassen, nach Zugabe von etwas *Al* in die Formen gegeben.

Im Gegensatz zum Kjellinofen lieferte also der Héroultofen bequemer und vorteilhafter den kohlearmen Stahl (Tabelle 5).

Die Elektrostahle wurden nun im Arsenale zu Woolwich als Drehstahle verwendet, und zwar im Vergleiche zum gewöhnlichen Werkzeugstahl *A* und einem Spezialstahl des Mushetstahl (ein Wolframstahl). (Siehe die Tabellen 6 und 7.)

Der Gysingestahl war dem gewöhnlichen Werkzeugstahl ebenbürtig, dies waren auch Héroultstahle mit 1,30 % *C*.

Im **Kellerschen Stahlofen** wurden nur Eisenabfälle nach Zusatz von Roheisen und Mangansilicium eingeschmolzen, wodurch das Produkt einen *C*-Gehalt von 0,576 gegenüber

Tabelle 4.

Nummer	Zusammensetzung der Charge		Schmelzdauer Stunden	Kilowattstunden	C	Si	S	P	Mn	As	Cu
658	Stahlabfälle	3307 lbs	$4^1/_2$	1410	0,110	0,152	0,055	0,220	0,130	0,089	—
	Eisenerz	330 „									
	Kalk	246 „									
		3883 lbs									
	Erhaltener Stahl in Ingots	2820 lbs	= 1283 kg		0,079	0,034	0,022	0,009	0,230	0,096	—
660	Stahlabfälle	5733 lbs	wie bei Nr. 658								
	Ferrosilicium	19 „	8	2580	1						
	Eisenerz	430 „									
	Kalk	346 „									
	Ferromangan	3,3 „									
		6531 lbs									
	Erhaltener Stahl	5 61 lbs	= 2341 kg		1,016	0,103	0,020	0,009	0,150	0,060	—

Tabelle 5.

Die Festigkeitseigenschaften.

Nummer	Probestab	Elastizitätsgrenze in kg/qcm	Bruchfestigkeit	Dehnung	Kontraktion	Proportionalitätsgrenze
658	quadrat. Stab 0,079 C	2860	3475	30,83 30,66	72,48	2900
660	Geschwindigkeit 1,016 C	3940	8540	6,76 6,80	8,6	4000

Tabelle 6.

Analysen	C	Si	S	P	Mn	As	Cu
Vergleichsstahl A	1,385	0,148	0,009	0,017	0,25	—	0,015
Gysingestahl I	1,082	0,194	0,008	0,01	0,24	0,012	0,03
Héroultstahl 660	1,016	0,103	0,02	0,009	0,15	0,06	—

Tabelle 7.

	Schnittgeschwindigkeit pro Minute	Schnitttiefe	Arbeitszeit in Minuten	Abgedrehtes Metall per Stunde in lbs
Vergleichszahl A	3,9	0,25	45	62,7
	4,2	0,25	60	69,5
Gysingestahl I	4,2	0,25	60	68,5
Héroultstahl 660	4	0,25	10	51
Mushet	4,2	0,25	40	106

0,142 % in den Abfällen erhielt. Die Reinigung wurde wegen Zeitmangels nicht durchgeführt, das Produkt stellte somit keine Qualitätsmarke dar. Der Ofen war analog dem Heroult-Ofen gebaut (mit zwei Elektroden) und unterschied sich von diesem nur dadurch, dass das geschmolzene Metall abgestochen, also nicht ausgegossen wurde.

In Livet wurde hauptsächlich die elektrothermische Gewinnung von Roheisen studiert und zu diesem Zwecke 90 Tonnen Erz verarbeitet. Der Ofen System Keller besteht aus eisengemantelten elektrischen Schachtöfen, deren Schmelzherde kommunizieren (siehe Fig. 10).

Den Versuchen diente ein aus zwei Herden und Schächten bestehender Ofen. Wegen einer zwölfstündigen Unterbrechung gefror der Mittelsumpf ein und wurde dann ein mit seitlichen Abstichöffnungen versehenes Ofenpaar angewendet.

Die verwendeten Substanzen hatten im getrockneten Zustande folgende Zusammensetzung:

Tabelle 8.

	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	Glühverlust
Das Erz:	77,14	3,98	0,60	4,6	1,30	0,089	0,057 (0,023 S)	0,027 (0,012 P)	11,1
Der Kalk:	0,625		0,453	—	98,10	0,730	—	0,007 P	—
Der Quarz:	—	78,02	—	—	11,56	—	—	—	—

Der Koks:

Asche = 7,6 %, S = 0,538 % (flüchtiges 0,71), C = 91,152.

Das Resultat der beiden Schmelzversuche:

Tabelle 9.

Versuch	Erzmenge	Koks	Kalk	Quarz	Schlacke	Eisen gewonnen: Hg	C	Si	Mn	P	S
1	15943	3392	1671	688	2025	9868	4,1	2,5	4,3	0,03	0,007
2	13330	2745	584	—	2511	6692	3,0	0,7	1,50	0,03	0,008 bis 0,25

Tabelle 10.

Schlacke	SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	S
1	29,02	8,04	5,72	41,8	3,0	—	1,22
2	39,14	1,2 Fe + 11,38	12,07	32,4	2,8	—	1,056

Es zeigte sich, dass die beim Hochofenbetrieb maassgebenden Grundsätze auch beim elektrischen Ofen zutreffen: Stark basische Schlacken wirken entschwefelnd; nimmt durch Verminderung des Kokszuschlages der *Si*-Gehalt und damit der Gehalt an Graphit, Kohle und *Mn* im Eisen ab, so wird das Eisen weisser und steigt der *S*-Gehalt.

Fig. 10.

Bei Versuch I wurde mit 59,1 Volt × 11038 Amp. bei 50 Perioden per Sekunde während 55 Stunden gearbeitet, das Wattmeter zeigte 33700 Kilowattstunden, der Leistungsfaktor wurde mittels Oscillograph direkt als cos $\varphi = 0{,}735$ bestimmt. Bei Versuch II wurde mit 55,3 Volt × 7247 Amp. in 37 Perioden per Sekunde während 48 Stunden gearbeitet. Der Leistungsfaktor wurde zu 0,564 direkt bestimmt und daraus die Kilowattstunden zu 10840 berechnet. Die Ofenanordnung war in elektrischer Hinsicht dieselbe und daher nach Ansicht des Ref. bei Versuch II schon wegen der geringeren Periodenzahl ein höherer Leistungsfaktor als bei Versuch I zu erwarten. Diese auffallend erhebliche Differenz in der Energieausbeute: Versuch I 1 kg Eisen 3,42 Kilowattstunden, Versuch II 1,62 Kilowattstunden, lässt sich nach Ansicht des Ref. nicht durch die „geringere Temperatur im Ofen und die weitergehende Reduktion des *MnO*" erklären, es ist vielmehr das Ergebnis der elektrischen Leistungsbestimmung, besonders bei Versuch II, mit Vorbehalt anzunehmen.

Ein Ausbeuteversuch in einem von Héroult für Eisenerzreduktion aufgestellten Versuchsofen mit einer Elektrode lieferte 969 kg Eisen mit 46 Volt × 5280 Amp. während 18 Stunden oder 3280 Kilowattstunden, d. i. 3,38 Kilowattstunden per 1 kg.

Ein in Livet vorgenommener Versuch mit Holzkohle glückte nicht, da sie leicht verbrannte, ehe sie in die Reaktionszone gelangte. Es wird Brikettierung vorgeschlagen.

Ein auf Grund der Versuche errechneter Kostenvergleich:

	Elektrischer Schmelzofen Mk.		Hochofen Mk.
1,842 Tonnen Erz, Hämatit mit 55% *Fe* à 6 Mk. . .	11,05		11,05
0,34 Tonnen Koks à 28 Mk. . . .	9,52	0,925 Tonnen	25,93
Elektroden (Schätzung von Keller) .	3,08		—
Kalk, à 8 Mk. per Tonne . . .	1,60		1,60
Arbeitslöhne (Berechnung v. Keller)	3,76		1,68
Elektrische Energie (0,350 elektrisches PS./Jahr, entsprechend 2,5 Kilowattstunden per Kilogramm), ein elektrisches PS./Jahr à 40 Mk.	14,00		—
Gebläsedampf . .	—		0,40
Verschiedene Materialien . . . Reparaturen und Unterhaltung .	5,20		5,20
	48,21		45,86

Die Kosten des Héroult-Stahles errechnen sich aus folgenden Posten für eine Tagesproduktion von 4 Tonnen Stahl:

Elektrodenverbrauch 70 kg à 10 Cent.	7 Frcs.
Löhne für 2 × 5 Mann, inkl. Vorarbeiter, für Ofen, inkl. Giesser, etwa	50 „
Erneuerung der Ofenauskleidung: Dolomit 3 Frcs. per Tonne, Magnesit 1,50 Frcs. per Tonne, saure Steine und Ofendecke 2,50 Frcs. per Tonne, zusammen 7 Frcs. per Tonne, per Tag	28 „
5 Tonnen Rohmaterial à etwa 60 Frcs.	300 „
Fabrikationskosten für 4 Tonnen Stahl, ohne elektrische Energie	385 Frcs.

Als Verkaufspreise werden je nach Qualität vom weichen Stahl bis zum Stahl von ganz besonderer Härte 600 bis 1800 Frcs. genannt.

Die Schlüsse der Kommission sind im wesentlichen folgende:

Elektrostahl kann in gleicher Qualität wie Sheffieldtiegelstahl, aber wesentlich billiger hergestellt werden. Er kann mit Bessemer- oder Siemensmartinstahl in den Erzeugungskosten jedoch nicht konkurrieren.

Roheisen kann nach analogen Grundsätzen bei der Auswahl der Erze und Zuschläge wie beim Hochofen in den verschiedenen Qualitäten auch im elektrischen Ofen erhalten werden.

Wo die elektrische Energie sehr billig und Koks sehr teuer ist, kann das elektrische Ofenprodukt mit dem Hochofenprodukt in Wettbewerb treten. Hier wäre vielleicht noch zuzufügen „und wo das Roheisen nur mit erheblichen Kosten importiert werden könnte". J. Hess.

(Fortsetzung folgt.)

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Chem. Ind. 28 (1. 4. 05), 239. Zinkproduktion der Welt im Jahre 1904. Die Zinkproduktion hat eine erhebliche Steigerung erfahren, woran alle Produktionsgebiete beteiligt sind, wie folgende Tabelle zeigt.

Tonnen à 1016 kg.

	1903	1904	
Belgien	129 000	137 780	8 780
Rheinland	61 315	64 360	3 045
Schlesien	116 835	123 695	6 860
Holland	11 515	12 895	1 380
Grossbritannien	43 415	45 490	2 075
Frankreich und Spanien	41 780	48 310	6 530
Oesterreich und Italien	9 025	9 100	75
Polen (?)	9 745	10 440	695
Vereinigte Staaten von Amerika	141 519	158 901	16 382
Zusammen	564 149	609 971	45 822
in 1000 kg etwa	574 000	620 000	46 090

Zunahme der Weltproduktion ist also 8% (Europa 7%). Trotzdem war die Nachfrage noch grösser als das Angebot, so dass eine starke Preissteigerung eingetreten ist.

ib. 28 (15. 4. 05), 258. Quecksilberproduktion der Welt im Jahre 1904.

Tonnen.

	1903	1904	mehr
Vereinigte Staaten von Amerika	1288	1480	192
Oesterreich	520	536	16
Spanien	914	1020	106
Italien	314	355	41
Zusammen	3036	3391	355

Von Russland (362 im Jahre 1903) und Mexiko (190) liegen Nachrichten nicht vor. Mit Einrechnung der weniger bedeutenden quecksilberproduzierenden Länder (Deutschland, Japan) wird die Gesamtmenge im Jahre 1904 auf 3980 Tonnen gestiegen sein.

ib. 28 (1. 6. 05), 365—370. V. Hölbling. Bericht über die Fortschritte in der Fabrikation und Anwendung von Bleichmaterialien. Der Bericht enthält die Kapitel: Chlor, Diaphragmenverfahren, Diaphragmen, Elektroden, Quecksilberverfahren, Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien, bleichend wirkende Verbindungen des Chlors.

H. D.

Zeitschr. angew. Chemie 18 (3. 12. 05), 1733—1735. A. Frank. Ueber die Gewinnung von Kohlenstoff, Russ und Graphit aus Acetylen und Metallcarbiden. Die Gewinnung von Kohlenstoff aus der Zerfallreaktion des C_2H_2 ist von Hubou zu einer technisch brauchbaren Methode ausgearbeitet worden. Ein vollständiger Zerfall tritt nur dann ein, wenn der Anfangsdruck des Acetylens hoch ist. Man kann aber in der Praxis wegen des Explosionsdruckes den Anfangsdruck nicht über 5 bis 6 Atmosphären erhöhen. Neben dem Zerfall tritt hier aber eine Kondensation zu teerartigen Stoffen auf, die das Produkt verunreinigen. Diese störende Nebenreaktion vermeiden Caro und Frank dadurch, dass sie eine Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlensäure durch das Acetylen hervorrufen nach den Reaktionen:

$$C_2H_2 + CO = 3\,C + H_2O, \text{ resp.}$$
$$2\,C_2H_2 + CO_2 = 2\,H_2O + 5\,C$$

Das Ganze kann man als eine Raffination des Kohlenstoffs auffassen, indem der unreine Kohlenstoff teils zu Acetylen umgewandelt, teils zu Kohlensäure verbrannt, und aus dem Gemisch dieser beiden Produkte der reine Kohlenstoff ausgeschieden wird. Man muss mit einem Anfangsdruck von mindestens 6 Atmosphären arbeiten und erhält dann einen Explosionsdruck von 40 bis 50 Atmosphären. Die benutzten Stahlbomben müssen also zuverlässig geprüft sein. Die bei der Explosion auftretende hohe Temperatur bewirkt, dass die Reaktion nicht vollständig verläuft, so dass man mit CO nur 2½ statt 3 Aequivalente C bekommt. Der gewonnene Russ ist vorzüglich und übertrifft bezüglich Feinheit, Schwärze und Deckkraft den besten amerikanischen Gasruss. Die Dichte ist

1,93 bis 2 (diejenige gewöhnlichen Russes 1,7) und demgemäss ist auch die Leitfähigkeit erheblich höher. Ferner lässt sich C aus Carbiden nach der Reaktion

$$CaC_2 + CO = CaO + 3C$$

gewinnen. Die Reaktion ist eine stark exotherme und der Kohlenstoff wird in Form von Graphit ausgeschieden, der mit HNO_3 Graphitsäure bildet. Die Ausbeute ist die theoretische. Man sieht hier sehr hübsch die Umkehrbarkeit des Carbidprozesses. Ueber 1600° geht obige Reaktion von rechts nach links, unter 1600 von links nach rechts. Durch Abschlemmen und lösen wird der Graphit gereinigt und hinterlässt beim Verbrennen wenig Asche (bis zu 1 %). Der Graphit ist vorzüglich für elektrische Zwecke geeignet und löst sich sehr leicht in Eisen, so dass er zum Härten desselben dienen kann. Verf. hofft, dass es möglich ist, durch Erhöhung des Drucks und der Temperatur und durch längere Einwirkung den Kohlenstoff in seiner dritten dichtesten Modifikation, Diamant, zu erhalten. H. D.

ib. 1741—1744. F. A. J. Fitz-Gerald. Die elektrochemischen Industrieen der Niagarafälle. Ein Auszug aus dem Vortrag des Verfassers vor der American Electrochemical Society. Aluminium. Die Pittsburg Reduction Co. hat ausser ihrer Anlage in Niagara Fabriken in Massena und Shawingian Falls errichtet. Die Aluminiumerzeugung der Vereinigten Staaten übertrifft diejenige der ganzen übrigen Welt. Ein wichtiger Teil der Industrie ist die Reinigung von Bauxit, die nach Hall durch Zusatz von Al geschieht, welches die Verunreinigung reduziert. Ein weiterer grosser Ausgabeposten sind die Kohlenelektroden, die nach Hall aus pulverisierter Kohle und Pech geformt und in einem elektrischen Ofen gebrannt werden. Je grösser die Temperatur des Brennens ist, desto grösser ist die Leitfähigkeit der Kohle und ihr Widerstand gegen Oxydation.

Karborundum. In den Jahren 1891 und 1892 wurden ½ Tonne erzeugt, 1896 595 Tonnen und 1903 2380 Tonnen. Die Fabrik ist um 1500 Kilowatt vergrössert worden, so dass die zukünftige Jahresproduktion auf etwa 4000 Tonnen zu schätzen ist. Künstlicher Korund wird von der Norton Emery Wheel Co. durch Schmelzen von Bauxit im elektrischen Ofen erzeugt und als Alundum auf den Markt gebracht, kann aber das Karborundum in Bezug auf Schleiffähigkeit nicht übertreffen. Der bei der Karborundumdarstellung gelieferte Staub übersteigt die Nachfrage nach Schmirgel, ist aber in der Stahlfabrikation als Ersatz für Ferrosilicium zu verwenden und enthält mehr Si (nämlich 62 %) als das Ferrosilicium. Störend ist der Kohlenstoffgehalt, so dass auf die Dauer das Karborundum dem Ferrosilicium nicht Konkurrenz machen kann. Wahrscheinlich ist aber das Karborundum an Stelle von Quarz für die Darstellung von Ferrosilicium verwendbar. Bei niedrigerer Temperatur entsteht ein nicht kristallinischer Körper von derselben Zusammensetzung wie Karborundum. Dieser sogen. „Karborundum-Feuersand" ist als feuerfestes Material sehr wertvoll, allerdings nicht in einer stark oxydierenden Flamme, da diese es zu CO und SiO_2 oxydiert.

Künstlicher Graphit. 1897 wurden 81 Tonnen, 1900 400 Tonnen und 1904 1333 Tonnen erzeugt. Die Nachfrage war aber grösser (1625 Tonnen), und deshalb baut die International Acheson Graphite Co. eine neue Anlage von 1500 Kilowatt, so dass im nächsten Jahre 2666 Tonnen erreicht werden dürften. Abgesehen von der sehr reichlichen Verwendung zu Elektroden wird neuerdings künstlicher Graphit zur Fabrikation für trockene Batterieen, ferner als Ofenschwärze, Schmiermittel u. s. w. benutzt. Für den elektrischen Betrieb liegt bekanntlich der Hauptwert darin, dass die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und die Leitfähigkeit höher sind als beim gewöhnlichen Kohlenstoff, und dass die Graphitkörper sich auch leichter mechanisch bearbeiten lassen.

Calciumcarbid und Acetylen. Die CaC_2-Fabrikation in den Vereinigten Staaten ist durch die Wilson-Patente monopolisiert, die Verwendung des Calciumcarbids dagegen arbeitet mit grosser Konkurrenz. Die Acetyvone Manufacturing Co. stellt neuerdings Stäbe und Blöcke jeder Grösse her. Das CaC_2 wird gemahlen, mit einem Bindemittel versehen und in die gewünschte Form gepresst. Dieses „Acetyvone" soll gegen feuchte Luft beständig sein und soll im Acetylen-Entwickler gleichmässig, und zwar ohne Nachwirkung zersetzt werden. Die Firma hat für ihre Carbidstäbe einen besonderen Acetylengenerator konstruiert.

Eisenlegierungen. Europa ist den Vereinigten Staaten in Bezug auf Erzeugung von Eisenlegierungen in elektrischen Oefen voraus. Durch die Gültigkeitserklärung des Bullier-Patentes in Frankreich haben sehr viele CaC_2-Fabriken die Fabrikation aufgegeben und statt dessen diejenige von Eisenlegierungen aufgenommen. In den Vereinigten Staaten dagegen ist trotz der bahnbrechenden Arbeiten von Cowles auf dem Gebiete des elektrischen Eisens wenig Fortschritt zu verzeichnen. Ein früher in den Niagara Falls abgebrannte Ferrochromfabrik ist wegen der hohen Kraftpreise nicht wieder aufgebaut worden. Neuerdings haben Recket und Saunders eine Reihe von Legierungen in elektrischen Oefen erzeugt, z. B. Ferrochrom mit 70 % Cr und 0,75 % C, oder mit 62,6 % Cr und 0,2 % C; Chromeisensilicid mit 54 % Cr und 21 % Si; Ferrovanadium mit 38 % V, Vanadineisensilicid mit 20 % V und 20 % Si, Ferrowolfram mit 71 % W, Molybdän mit 96,5 % Mo, und 0,22 % C oder mit 92,7 % Mo und 4,4 % C, Kupfernickel mit 51 % Cu und 49 % Ni.

Vanillin. Die Darstellung von Salpetersäure aus Luft ist kommerziell immer noch nicht zufriedenstellend, wahrscheinlich weil der Einfluss der Temperatur und des Drucks noch nicht genügend beachtet sind. Dahingegen ist die Ozonerzeugung und speziell die Benutzung des Ozons zur Vanillin-Industrie von der Ozone-Vanillin-Co. in grösserem Maassstabe eingeführt worden. Nelkenöl dient als Rohmaterial; das in ihm vorhandene Eugenol wird in Isoeugenol verwandelt und dieses durch Oxydation mittels Ozons in Vanillin umgesetzt.

Chlor und kaustische Alkalien. Die Castner Electrolytic Alkali Co. verbraucht 700 PS. Sie arbeitet mit der Castnerzelle, die ein vorzüglich reines $NaOH$ liefert. Verf. zählt noch einige andere Fabriken mit ihren Methoden auf. Die Konkurrenz hat eine energische Erfindertätigkeit zur Verwendung des Chlors hervorgerufen. Chlorkalk wirft keinen nennenswerten Nutzen mehr ab wegen Ueberproduktion, deshalb wird von der Acker Co. CCl_4 und $SnCl_4$ dargestellt. Die Roberts Chemical Co. macht aus dem H_2 und Cl_2 Salzsäure.

Natrium. Die Niagara Electrochemical Co. arbeitet nach Castner. Hauptsächlich wird das Na zur Herstellung von Na_2O_2 gebraucht. Foersterling und Philipp pressen das Na_2O_2 in beliebige Form und benutzen die so erhaltenen Kuchen als Sauerstoffgeneratoren, analog wie das CaC_2 als Acetylengenerator dient. Die Niagara Electrochemical Co. hat dies Verfahren ausgearbeitet und nennt das Produkt „Oxone". Mit Wasser entwickelt ein Kilo Oxon etwa 120 Liter Sauerstoff. Es ist sehr bequem für Laboratoriumszwecke, weil es in einem einfachen Kippschen Apparat benutzt werden kann. Auch zur Regeneration schlechter Stubenluft dürfte es geeignet sein, ganz speziell für Unterseeboote, da das entstehende Na_2O die Kohlensäure absorbiert. Die Roessler und Hasslacher Chemical Co. produ-

zieren noch CaO_2 (60 bis 65 prozentig). Es ist unlöslich in Wasser, gibt aber Sauerstoff in Gegenwart feuchter Stoffe oder beim Erhitzen ab. Es soll für die Sterilisierung und Konservierung von Nahrungsmitteln, zum Reifen von Wein und Alkohol, sowie für die Therapie verwendet werden. Magnesiumperoxyd mit 25 bis 32% MgO_2 wird wie CaO_2 verwendet, auch zum Sterilisieren von Wasser Zinkperoxyd mit 50 bis 60%. ZnO_2 wird als antiseptisches Verbandmittel benutzt. Natriumperborat mit 100% $NaBO_3 + 4 H_2O$ bildet mit Wasser H_2O_2 und bietet für Bleichzwecke grosse Vorteile. — Allgemein sieht man, dass die elektrochemische Industrie in Niagara sich hervorragend entwickelt hat. H. D.

VORTRÄGE.

Christiania. Zur Auswertung des von Birkeland und Eyde ausgearbeiteten Verfahrens zur Gewinnung von Salpetersäure aus Luft ist unter Beteiligung einer grossen Anzahl angesehener Banken in Deutschland, Frankreich und Dänemark eine Aktiengesellschaft mit sieben Millionen Kronen Kapital gebildet worden, um die Fabrikation, die bereits in einer grösseren Fabrik unter Kontrolle der in- und ausländischen Finanz praktisch betrieben wurde, nunmehr in grossem Maasse in die Hand zu nehmem. Prof. Birkeland hielt in der Universität vor einem äusserst zahlreichen Publikum einen mit Hilfe eines Transformators von 1000 PS. illustrierten Vortrag. Das hauptsächlichste Stickstoffmineral, der Chilisalpeter, wird voraussichtlich in etwa 35 Jahren erschöpft sein. Zahlreiche Versuche sind gemacht worden, um den Stickstoff der Luft chemisch zu binden, hauptsächlich seit 1897 durch Lord Rayleigh. Der Grund, weshalb alle diese Versuche bisher nicht zu praktischen Ergebnissen geführt haben, ist der, dass ein gewöhnlicher Lichtbogen nicht im stande ist, eine genügende Luftmenge passieren zu lassen. Birkeland hat deshalb eine besondere Art von Luftbogen für seine Zwecke dargestellt und sein Verfahren so lange in allmählich immer grösseren Fabrikanlagen auf praktische Brauchbarkeit erprobt, bis kein Zweifel mehr über diese herrschen konnte. Am 2. Mai 1905 wurde zu Notodden im Amt Telemarken eine Salpeterfabrik grösseren Maassstabes eröffnet. Sie besitzt drei elektrische Apparate von je 700 PS., welche zusammen 75000 Liter Luft in der Minute behandelt. Die Gase werden in einem System von zwei Reihen steinerner Türme von je 40 cbm Inhalt absorbiert und in Salpetersäure umgewandelt. Am Ende jeder Reihe steht ein fünfter Turm, in dem die Restgase in Kalkmehl absorbiert werden. Man ist im stande, 95 Prozent der nitrösen Gase zu absorbieren. Im verflossenen Sommer wurde diese Versuchsfabrik von einer Kommission von Sachverständigen geprüft, die von den erwähnten Bankinstituten abgesandt worden war, und das Verfahren dabei für vollständig lukrativ anerkannt. Der gewonnene Kalisalpeter ist nach den vorgenommenen Untersuchungen dem Chilisalpeter völlig ebenbürtig und auf sandhaltigem Boden ihm sogar noch überlegen. Professor Birkeland berechnet, dass sich über jedem Quadratkilometer der Erde genügend Stickstoff in der Luft befindet, um die ganze Welt auf 25 Jahre mit Salpeter zu versehen. Die neue Aktiengesellschaft hat die Fabrik zu Notodden nebst mehreren grossen Wasserfällen erworben und beabsichtigt, die Anlagen derartig zu erweitern, dass die Fabrikation mit 30000 PS. betrieben werden kann. Die Jahresproduktion hat man auf 20000 Tonnen veranschlagt.

Dasselbe Thema, **Die Luftverwertung**, war Gegenstand der Festrede, die Prof. Dr. O. N. Witt bei Gelegenheit der Einweihung des neuen technisch-chemischen Institutes in Berlin am 25. November 1905 gehalten hat. Die Salpetersäuredarstellung ist nur dort ökonomisch aussichtsvoll, wo billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Die erste derartige Anlage wurde am Niagara errichtet, konnte sich aber nicht halten, da sich die Apparate als ungeeignet erwiesen. Ein ähnliches Schicksal war Versuchen in der Schweiz beschieden. Dagegen hat sich ein in Norwegen von den Herren Birkeland und S. Eyde erfundenes Verfahren auch im Grossbetrieb bewährt. Der zur Verwendung kommende Ofen lässt die Entladung eines starken Wechselstromes in einem magnetischen Felde stattfinden. Dadurch entsteht eine scheibenförmige oder sonnenartige Flamme, durch welche die zu behandelnde Luft hindurchgetrieben wird. Das auf solche Weise gebildete Stickoxyd wird durch den vorhandenen Ueberschuss an Sauerstoff nachträglich weiter oxydiert und durch Waschung der Gase mit Wasser in Form von Salpetersäure gewonnen. Letztere wird in ihr Kalksalz übergeführt und als solches in den Handel gebracht.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 27. Dezember 1905:

12a. G. 21414. **Vorrichtung zum Verdampfen, insbesondere von stark schäumenden Flüssigkeiten.** D. Grove, Berlin. 31. 5. 05.

12h. A. 11166. Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraum durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme. Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Christiania. 18. 7. 04.

12i. C. 12973. Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse; Zus. z. Pat. 155805. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und E. Müller, Dresden. 27. 8. 04.

12i. W. 23469. Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 21. 2. 05.

12k. E. 11053. Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation. A. J. van Eyndhoven, Berlin. 20. 4. 05.

12p. M. 24836. Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine); Zus. z. Pat. 165561. E. Merck, Darmstadt. 28. 1. 04.

21c. S. 20176. Verfahren zur Herstellung geformter fester Körper aus Siliciumcarbid durch Formen des gepulverten Siliciumcarbids mit oder ohne Hilfe eines

Bindemittels. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 24. 10. 04.

21 e. F. 20018. Thermoelektrisches Element zur Messung von Wechselströmen. Ch. Féry und Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz, Paris. 30. 3. 05.

21 h. D. 13636. Vorrichtung zur Ueberhitzung von Gasen oder Dämpfen mittels Elektrizität. C. Diesler, Koblenz. 16. 5. 03.

21 h. F. 19398. Verfahren und Einrichtung zum Verhütten, Schmelzen u. s. w. mittels elektrischer Transformatoröfen. O. Frick, Saltsjöbaden, Schweden. 14. 10. 04.

40a. R. 19376. Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Golderz mittels Cyankaliumlösung unter Anwendung eines Kreislaufes im Laugungsbehälter. A. H. Rasche, Berlin. 7. 3. 04.

Vom 2. Januar 1906:

12k. T. 9918. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen. M. Trautz, Freiburg i. B. 3. 10. 04.

12k. Z. 4211. Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak; Zus. z. Pat. 161718. K. Zimpell, Stettin. 30. 3. 04.

12 o. C. 10618. Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid. Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. und W. Naschold, Uerdingen a. Rh. 18. 3. 02.

12p. M. 24837. Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine); Zus. z. Zus.-Pat. 165562. E. Merck, Darmstadt. 28. 1. 04.

12p. M. 27525. Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten; Zus. z. Pat. 158591. E. Merck, Darmstadt. 19. 5. 05.

12q. F. 20079. Verfahren zur Darstellung von *o*- und *m*-Aminobenzoësäurealkaminestern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15. 4. 05.

21 c. A. 11708. Verfahren und Vorrichtung zum selbsttätigen Ein- und Ausschalten von Flüssigkeitswiderständen zum Schutze gegen Ueberspannungen. Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz. 23. 1. 05.

21 c. E. 10787. Schaltvorrichtung zur abwechselnden Ladung und Entladung mehrerer Batterieen. G. Engisch, Biel, Schweiz, und H. Stern, Berlin. 11. 4. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 27. Dezember 1905:

12 o. 167637. Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 17. 8. 04.

12q. 167572. Verfahren zur Darstellung von *m*-Amino-*o*-oxybenzylamin. A. Einhorn, München. 5. 1. 05.

12q. 167698. Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin. A. Wohl, Langfuhr bei Danzig, und O. Blank, Berlin. 25. 11. 03.

12q. 167699. Verfahren zur Darstellung von α-β-Nitromethoxyanthrachinonen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8. 11. 04.

12q. 167743. Verfahren zur Darstellung von *p*-Mono- und *p*-Dichloranthrarufin. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 19. 8. 04.

22e. 167771. Verfahren zur Chlorierung von Indigo und dessen Homologen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23. 3. 04.

22e. 167830. Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5. 3. 04.

42i. 167646. Thermoelektrisches Pyrometer. W. H. Bristol, New York. 19. 2. 05.

Vom 2. Januar 1906:

12p. 167879. Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze; Zus. z. Pat. 158620. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 30. 7. 03.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN

330484. Gin. 19. 8. 03. Procédé de fabrication électrolytique de l'aluminium. Erfinder benutzt als Bad zur Aluminiumgewinnung eine eingeschmolzene Mischung von 1 Mol AlF_3 und 1½ Mol Na_2S. Das erstere gewinnt er aus Al_2O_3 nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 6\,HF = 3\,H_2O + 2\,AlF_3.$$

Das letztere nach der Gleichung:

$$3\,Na_2SO_4 + 6\,C = 6\,CO_2 + 3\,Na_2S$$

Die Elektrolyse gibt an der Anode S und an der Kathode Al, während $6\,NaF$ übrig bleiben. Aus dem S wird H_2SO_4 gemacht und diese mit den $6\,NaF$ zu $3\,Na_2SO_4$ und $6\,HF$ umgesetzt. H. D.

330539. Campbell. 20. 8. 03. Procédé de concentration des minéraux. Die zu scheidenden Metalle werden unmittelbar, bevor sie an den magnetischen Erzscheider kommen, einen Augenblick der Rotglut ausgesetzt. Die Wärme soll die Pyrite stärker magnetisch machen. H. D.

330987. Société The Cassel Gold Extraction Company Ltd. 15. 7. 03. Perfectionnements dans la fabrication du sodium. Geschmolzenes $NaOH$ wird unter Benutzung eines porösen Diaphragmas elektrolysiert und über die Anodenschmelze wird ein Luftstrom oder ein anderes geeignetes Gas geleitet, was das Entweichen des Wassers begünstigen soll. Als Diaphragma denkt sich der Erfinder Natriumaluminat oder Ton oder Mischungen derselben. H. D.

331225. Dewar. 2. 9. 03. Perfectionnements à la fabrication du nickel carbonyle et au traitement qui a pour but d'en retirer le nickel. Erfinder lässt CO oder Mischungen von CO mit inerten Gasen unter einem Druck von 2 Atmosphären über erwärmtes Nickel streichen und erhöht die Temperatur von 50 auf 250°. Das Nickelkohlenoxyd mit samt den gemischten Gasen wird (stets unter Druck) in erwärmte Röhren geleitet, wo es unter Abscheidung von Ni zerfällt. H. D.

331276. Société Anonyme La Néo-Métallurgie. 3. 9. 03. Nouveau produit industriel consistant en un genre d'alliage ou de composé binaire métallique fondu. Das Manganosilicium erhält man im elektrischen Ofen, indem man Manganooxyd und Kieselsäure mit einer genügenden Menge Kohle erwärmt. Man kann so Legierungen mit 50 bis 90% Mn und 50 bis 10% Si erhalten. H. D.

331930. 8. 10. 03. Société Anonyme „Le Carbone" Procédé d'obtention de dépôts électrolytiques. Erfinder führt den Elektrolyten an die Kathode durch einen porösen Körper hindurch und lässt die Kathode und den porösen Körper sich gegeneinander bewegen. H. D.

332583. Homan. 31. 10. 03. Procédé de fabrication du silicium au moyen des silicates. Die Erfindung betrifft die gleichzeitige Gewinnung

von *Fe* oder *Si* nach dem bekannten aluminothermischen Verfahren. Als zu reduzierender Stoff wird Ton oder etwas Aehnliches benutzt. H. D.

332596. Malzac. 31. 10. 03. Procédé de sulfuration par voie humide des minerais de nickel, cuivre, zinc etc. et hydroxydation de leurs métaux en vue de leur extraction. Die sulfidischen Erze von *Cu*, *Ag*, *Zn*, *Cd* oder *Co* werden mit NH_3, Wasser und Luft behandelt und so die in NH_3 löslichen Metalle ausgezogen. Etwas Neues bietet diese Erfindung also wohl kaum. H. D.

333218. Société Siemens et Halske. 19. 11. 03. Procédé de réduction de combinaisons métalliques ou de fusion de métaux, notamment du nickel et du fer dans le four électrique. Die Elektroden, die für den elektrischen Ofen gebraucht werden sollen, werden zuvor mit einer Schlacke überzogen, die bei der Temperatur, bei welcher der Ofen gebraucht werden soll, zwar noch gut leitet, aber nicht schmilzt. Man kann z. B. eine Magnesiaschlacke, welcher Flussspat zugefügt ist, verwenden. Die Elektroden sollen hauptsächlich zu Oefen dienen, in denen Metalle reduziert und geschmolzen werden, und der Zweck ist, zu verhindern, dass Schmelze und Elektrode miteinander in Berührung kommen. H. D.

333366. Compagnie du Réacteur Métallurgique. 28. 11. 03. Four électrique avec chambre de réaction pour l'extraction des métaux de leurs minerais et leur affinage simultané. Der Ofen wird aus zwei einander gegenüber liegenden Kammern gebildet, der Schmelzkammer, in welcher der elektrische Strom wirkt, und der Reaktionskammer, die mit der ersteren oben und unten kommuniziert. In letztere wird gleichzeitig ein Oxydationsmittel und ein Schmelzmittel eingeblasen. H. D.

333614. Edison. 30. 11. 03. Procédé de nickelage et produits en résultant. Die vernickelten Eisen- oder Stahlgegenstände werden in einer reaktionsträgen Atmosphäre, z. B. in H_2, erwärmt, bis der Nickelniederschlag zu fliessen beginnt, und dann in derselben Atmosphäre abgekühlt. H. D.

BÜCHERSCHAU.

Der Tetrachlorkohlenstoff, unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. **B. M. Margosches.** Ahrenssche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. X. Bd., 7 bis 9. Heft. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart. 1905. 116 Seiten. Preis 3,60 Mk.

Die vorliegende Monographie ist als Vorarbeit zu einem Sammelwerk gedacht, in welchem die verschiedenen organischen Lösungsmittel in systematischer Weise kritisch besprochen werden sollen. Ihr Inhalt zerfällt naturgemäss in vier Abschnitte, in denen die Bildung und Herstellung, physikalischen und chemischen Eigenschaften, analytische Untersuchung und Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes besprochen werden. Von besonderem Interesse ist eine historische Darstellung der verschiedenen Synthesen. Nach dem neuesten Verfahren scheint die Wirkung des Chlorschwefels eine typisch katalytische zu sein, da man den Tetrachlorkohlenstoff direkt aus Kohle und Chlor bei Gegenwart von Chlorschwefel darstellen kann. Seine Verwendung beruht auf seiner ausserordentlichen Lösungsfähigkeit für Fette, seine Vorzüge gegen die üblichen Lösungs- und Extraktionsmittel — Schwefelkohlenstoff und Benzin — in seiner Ungefährlichkeit gegen Feuer- und Explosionsgefahr. Seine allgemeine Einführung wird heute noch durch den hohen Preis verhindert. Technisch reiner Tetrachlorkohlenstoff kostet 0,75 Mk. pro Kilogramm, doch ist ein weiteres Sinken dieses Preises nach einigen Autoren wahrscheinlich.

Die Behandlung des Gegenstandes ist durchaus sachgemäss und scheint nahezu erschöpfend zu sein.

O. Sackur.

Chemie der alicyklischen Verbindungen. Von **Ossian Aschan,** a. o. Professor an der Universität Helsingfors. 1163 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis geh. 40 Mk., geb. 42 Mk.

Wiederum hat ein Zweig der organischen Chemie, der selbst in den grösseren Lehrbüchern nur stiefmütterlich behandelt zu werden pflegt, eine ausführliche und nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse erschöpfende Behandlung erfahren. Man erkennt bei der Durchsicht des umfangreichen Werkes, wie wenig es heute noch möglich ist, das gesamte Gebiet der organischen Chemie in einem einheitlichen Werke einigermaassen ausführlich zu behandeln. Wenn auch dem Lernenden die verbreiteten Lehrbücher zur allgemeinen Orientierung genügen, so sind für den wissenschaftlich Arbeitenden solche ausführliche Darstellungen einzelner Gebiete von unschätzbarem Wert. Der Verfasser, dessen eigene Arbeiten ebenfalls vielfach auf diesem Gebiete liegen, behandelt in dem Werk die gesättigten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ oder Cykloparaffine und ihre Derivate. Wenngleich hierzu Substanzen gehören, die schon seit sehr langer Zeit bekannt und auch schon seit vielen Jahrzehnten von den Chemikern gewürdigt worden sind, so ist es doch im wesentlichen die wissenschaftliche Arbeit zweier Jahrzehnte, die hier zusammengestellt ist, denn erst mit dem Jahre 1884, in dem Wallach seine Arbeiten über die ätherischen Oele begann, fängt die wissenschaftliche Erforschung der alicyklischen Verbindungen vom Standpunkte der Strukturchemie aus an. Der allgemeine Teil des Werkes ist streng historisch gehalten, so dass der Leser ein klares Bild von der Entwicklung dieses Zweiges der organischen Chemie erhält. Dieser Teil zerfällt in die Abschnitte: 1. Theoretische Entwicklung der Chemie der alicyklischen Verbindungen, 2. Einfluss der Ringbildung auf die chemische Natur der alicyklischen Verbindungen, 3. Einfluss der Ringbildung auf einige physikalische Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen, 4. Zur Stereochemie der alicyklischen Verbindungen.

In dem dritten dieser Abschnitte, der sich mit den physikalischen Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen beschäftigt, weist der Verfasser auf die grossen Lücken hin, welche die organische Chemie nach dieser Richtung hin heute noch bietet, da Synthese und Strukturbestimmung das Hauptziel der meisten organischen Arbeiten sind, während die Charakterisierung der Verbindungen in physikalischer Hinsicht vernachlässigt wird und die darüber vorhandenen Angaben häufig der wünschenswerten Genauigkeit entbehren. Dieses Kapitel enthält zunächst eine Untersuchung der durch die Homologie verursachten Unterschiede der einzelnen Reihen und der Verschiedenheiten, die auf die Zahl der Ringglieder zurückzuführen sind, sodann einen Vergleich mit den Verbindungen der aliphatischen Reihe von gleicher Kohlenstoffzahl und eine Betrachtung des Einflusses der Dehydrierung unter Eintritt von Doppelbindungen. Für diese Betrachtungen sind herangezogen: Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt, molekulares Brechungsvermögen und molekulare Dispersion, Drehung der Polarisationsebene,

magnetische Rotation, Dissociationskonstanten alicyklischer Säuren, Verbrennungswärme und Farbe.

Der zweite, spezielle Teil des Werkes enthält eine systematische Zusammenstellung der Bildungsweisen der alicyklischen Verbindungen und eine ausführliche Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Verbindungen. Mit ausserordentlichem Fleiss ist hier ein Werk geschaffen worden, das nicht nur zur Orientierung auf einem umfangreichen Gebiete von ausserordentlichem Werte ist, sondern auch nach vielen Richtungen hin anregend wirken wird. M. Scholtz.

Grundbegriffe der höheren Mathematik für Chemiker. Von Dr. **Kurt Arndt**, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin. 60 Seiten, 11 Figuren im Texte. Verlag von Mayer & Müller. 1905. Preis 1,50 Mk.

Das Büchlein ist als Repetitorium für Chemiker gedacht. Der Chemiker wird darin ziemlich alles registriert finden, was er für seine Zwecke an Mathematik nötig hat. Referent würde es aber für wünschenswert gehalten haben, mehr Gewicht auf die Definition der mathematischen Begriffe, wie Differential, Integral, unendlich kleine Grössen u. s. w. zu legen. Statt dessen hätte eine Anzahl von weniger gebrauchten Dingen fortbleiben können, z. B. Polarkoordinaten, Restglied der Reihen u. s. w. Auf S. 9 fehlt die wichtige Zahl zur Umrechnung von log. in ln, wofür die auf S. 8 stehenden Zahlenlogarithmen hätten fortfallen können. Auf S. 11 hätte die in der Chemie doch so häufig vorkommende Hyperbel genauer definiert werden können. S. 14 sind die Definitionen von Integral und Differential nach Ansicht des Referenten nicht klar genug. Abgesehen von diesen kleinen Einzelheiten kann das Buch unseren chemischen Fachgenossen zum Nachschlagen und als Repetitorium empfohlen werden. H. D.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

W. Spörhase in Giessen (vorm. Staudinger & Co.) sandte uns eine Preisliste über Analysenwagen und -Gewichte. Hervorzuheben ist eine Wage, die eine Vorrichtung zum Auflegen und Abheben der Gewichte bei geschlossenem Gehäuse besitzt.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin hat jüngst eine Reihe von interessanten Mitteilungen und Broschüren herausgegeben. Nr. 13 der Mitteilungen aus der Nernstlampen-Fabrikation enthält Beschreibung eines billigen Brenners von 65 Pf., also nicht teurer als eine gute Kohlenfaden-Glühlampe. — Eine Broschüre handelt über elektromagnetische Messinstrumente mit Dämpfung; die Wirkung beruht darauf, dass zwei durch ein Solenoïd, innerhalb dessen sie liegen, magnetisierte Eisenplättchen sich abstossen; das eine liegt fest, das andere bewegt eine Zeigervorrichtung. — Eine zweite Broschüre handelt über selbsttätige Hochspannungs-Oelschalter, eine andere über Drehstrom-Turbodynamos und eine weitere über Drehstrom-Hauptschacht-Fördermaschinen. — Aus dem Geschäftsbericht derselben Firma für 1. Juli 1904 bis 30. Juni 1905 sei folgendes hervorgehoben. Das Geschäft hat sich erheblich entwickelt und demgemäss müssen die Anlagen erweitert werden. Die Maschinenfabrik lieferte fast 26000 Dynamos und Elektromotoren sowie 1962 Transformatoren mit 476760 Kilowatt, ein Zuwachs von 35% in der Zahl und 68% in den Leistungen gegen das Vorjahr. Die Maschinenfabrik beschäftigt 7250 Arbeiter, die Apparatefabrik 6400, die Turbinenfabrik 1570, das Kabelwerk 5630, Automobilfabrik 660, zusammen 30370 Arbeiter. Der Kupferverbrauch im Kabelwerk betrug 14800 Tonnen, andere unedle Metalle 13650 Tonnen; der Umsatz hat um 20% gegen das Vorjahr zugenommen. — Nach Abschreibung der Unkosten von etwa 1200000 Mk. kamen annähernd 11 Mill. Mark zur Verteilung, darunter 10% Dividende = 8600000 Mk.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Prof. Dr. Blumenthal (Mathematik) wurde zum etatsmässigen Professor ernannt.

Göttingen. Mitte Dezember wurden die neu erbauten physikalischen Institute der Universität eingeweiht. Sie bestehen aus einem grossen Hauptgebäude, in dem das Doppelinstitut für Experimental- und theoretische Physik untergebracht ist. Ein kleineres zweites Gebäude dient der angewandten Elektrizitätslehre. Zum Direktor dieses Institutes wurde der bisherige Vertreter des Faches, Prof. Dr. Simon, ernannt. Die Einrichtung des letzteren Institutes wurde von der „Göttinger Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik und Mathematik" gestiftet. Zur Einweihungsfeier hatten sich nicht nur aus allen Teilen Deutschlands, sondern auch aus dem Auslande Vertreter eingefunden. Die Göttinger philosophische Fakultät ernannte aus Anlass des Festes zu Ehrendoktoren: Wirkl. Geh. Oberregierungsrat Naumann-Berlin, Baurat Riepel-Nürnberg, Professor Zeeman-Amsterdam, Professor J. J. Thomson-Cambridge, Oliver Heaviside-Newton Abbot und Professor H. Becquerel-Paris.

München (Universität). Privatdozent Dr. Dieckmann (Chemie) wurde zum a. o. Professor ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1104. Arndt, Dr. phil. Kurt, Charlottenburg, Röntgen-Strasse 3.
„ 1105. Doelter, Dr. C., Professor an der Universität Graz.
Nr. 1106. Römer, cand. chem. H., Münster i. W., Südstrasse 56a.

Adressenänderungen.

Nr. 415. Die Mitgliedschaft Oehler geht auf die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Oehler, Offenbach a. M., über.
„ 692. Mugdan, jetzt: Jajce (Bosnien), Chlorfabrik.
„ 946. Neubeck, jetzt: Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, Brückenstrasse 106, I.
„ 979. Lucas, jetzt: Leipzig-Plagwitz, Könneritz-Strasse 7.
„ 1027. Stuer, jetzt: Stolberg II, Rheinland.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 19. Januar 1906. Nr. 3. (S. 37—48.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

VORTRÄGE.

Kaum jemals war der Saal des Hofmannhauses so überfüllt, als bei dem zusammenfassenden Vortrag, den **Emil Fischer** am 6. Januar über seine **Untersuchungen auf dem Gebiete der Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne** hielt. Die Berliner chemische Gemeinde war nahezu vollzählig erschienen; daneben sah man auch Vertreter verwandter Wissenschaften, besonders Mediziner, und von auswärts hatten Leipzig, Breslau, Bonn, Tübingen, Erlangen, Freiburg, Tharandt, Frankfurt, Höchst, Elberfeld, Genf, Wien und London Gäste entsandt. Für die zahlreich anwesenden Physikochemiker war es besonders lehrreich, wieder einmal einen Einblick in die Werkstatt der „reinen" Chemie zu tun und zu erfahren, welche Erfolge dort noch zu erzielen sind, allerdings unter der Hand eines Meisters, dem die „kleinen Kunstgriffe", die allen experimentellen Fortschritt bedingen, wie wenigen anderen zu Gebote stehen. In Wahrheit entspringen diese Kunstgriffe wohl der meisterhaften Beherrschung eines reichen Erfahrungsmaterials und der wissenschaftlichen Intuition des Entdeckers; die theoretische Chemie, die wohl einmal dazu berufen sein wird, a priori anzugeben, welche Derivate die besten Bausteine für eine bestimmte Synthese bilden, welches Lösungsmittel für den speziellen Fall am geeignetsten ist u. s. w., wird mit ihren Erklärungen hier voraussichtlich länger als irgendwo sonst dem undefinierbaren Spürsinn des erfahrenen Empirikers nachhinken.

In gedrängter, aber von Anfang bis zu Ende fesselnder Darstellung schilderte der Redner seine und seiner Mitarbeiter Untersuchungen auf dem Gebiete der Eiweiss-Chemie, das von den eigentlichen Chemikern fast ein halbes Jahrhundert lang gemieden worden war, bis Fischer vor sechs Jahren an das Studium der wichtigsten Eiweiss-Spaltungsprodukte, der Aminosäuren, heranging. Die meisten Glieder dieser Reihe sind nun synthetisch zugänglich, auch in optisch-aktivem Zustande, und aus ihnen hat Fischer nach verschiedenen Methoden die „Polypeptide" aufgebaut. Diese eleganten Synthesen, die sich auf der Tafel sehr einfach ausnehmen, im Laboratorium aber jahrelange mühevolle Arbeit kosteten, haben schon zu Ketten geführt, die sieben Aminosäure-Molekeln aneinandergekuppelt enthalten. Nach der festen Ueberzeugung Fischers sind die höheren Polypeptide mit den Peptonen identisch, mit dem einzigen Unterschiede, dass sie chemische Individuen, die natürlichen Peptone aber unreine Gemenge sind. Die künstlichen Produkte geben die für Peptone charakteristischen Reaktionen, darunter auch die Biuretreaktion; sie werden zum Teil durch Verdauungsfermente hydrolysiert, wobei feine Strukturunterschiede für die Hydrolysierbarkeit massgebend sind. Die Spaltbarkeit durch Pankreasferment fängt schon bei einigen niedrigen Gliedern, die Magensaftverdauung erst bei längeren Ketten an. Aus dem Fibroïn der Seide, wohl dem einfachsten natürlichen Eiweissstoff, ist es kürzlich gelungen, durch Verdauung das Anhydrid eines auch künstlich dargestellten Dipeptids abzuspalten und zu isolieren.

Zum Schluss erörterte der Redner die bei einer anderen Gelegenheit von van't Hoff an ihn gerichtete Frage, welchen Nutzen eine Eiweiss-Synthese für die Wissenschaft haben könnte. Würde einmal durch einen Zufall, z. B. durch Zusammenschmelzen vieler Aminosäuren und anderer Stoffe, die brutale Synthese eines Proteïns gelingen, so würde eine solche Entdeckung wohl unfruchtbar bleiben; der Entdecker gliche einem Reisenden, der im Speisewagen oder gar im Schlafwagen weite Strecken durcheilt, um an einem fernen Ziele anzulangen.

Dagegen wäre die systematische Fortsetzung der bisherigen Arbeiten einer Fusswanderung zu vergleichen, bei der man Berge und Täler des Landes, Sprache und Sitten seiner Bewohner kennen lernt, und wer einmal auf diesem Wege ans Ziel gelangt, der hat nicht einen Eiweissstoff synthetisiert, sondern alle bekannten und unbekannten, der hat die Eiweiss-Chemie zu einem klaren und geordneten Gebiete der organischen Chemie gemacht und damit die feste Grundlage für eine chemische Erforschung der Vorgänge des Lebens geschaffen. F. A.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Compt. rend. 141 (31. 7. 05), 312—314. E. Bouty. Passage de l'électricité à travers les couches gazeuses de grande épaisseur. Nach den Versuchen des Verf. ist das kritische Feld eines Gases, oberhalb dessen das Gas die Elektrizität durchlässt, die Summe zweier Grössen; die eine ist dem Gase charakteristisch, ist unabhängig von der Temperatur, wenn man bei konstantem Volumen und mit konstanter Masse arbeitet, und sie überwiegt bei Drucken, die höher sind als einige Zehntel Millimeter *Hg*; die andere, deren Einfluss nur bei sehr kleinen Drucken merkbar ist, hängt hauptsächlich von der dielektrischen Wand und der ihr anhaftenden Gashaut ab. Verf. leitet eine Formel ab für die Abhängigkeit des kritischen Feldes vom Druck und von der Dicke der Gashaut und bestätigt diese Formel. H. D.

ib. 315—316. G. Ferrié. Le détecteur électrolytique à pointe métallique. Der Detektor bestand aus einer kleinen Platinelektrode (Durchmesser etwa $^1/_{100}$ mm), die in den Elektrolyten eintauchte (H_2SO_4 oder HNO_3), etwa in einer Tiefe von derselben Grössenordnung wie der Durchmesser. In den Elektrolyten taucht eine zweite grössere Elektrode. Beide Elektroden sind mit den Klemmen eines Telephons verbunden, ausserdem sind sie in den Stromkreis einer Stromquelle eingeschaltet, welche Schwingungen von kleiner Energie liefert, wie sie z. B. von dem Empfänger einer drahtlosen Telegraphieanlage geliefert werden. Jeder Wellenzug erzeugt im Telephon einen Ton, so dass die elektrischen Signale als Ton beobachtet werden können. Wird der Detektor herausgenommen oder durch einen Kondensator ersetzt, so entsteht kein Ton. Ersetzt man das Telephon durch ein ballistisches Galvanometer, so erhält man einen Ausschlag des Instruments. Der Detektor arbeitet wie ein elektrolytisches Ventil: die negative Stromphase geht frei durch, die positive wird zurückgehalten und fliesst demgemäss durch das Telephon. Es verfliesst eine messbare Zeit zwischen den Augenblicken, wo man den Apparat den Wellen

aussetzt und wo der Ton im Telephon erscheint; dies ist die zur Polarisation nötige Zeit. Die Anordnung ist nicht sehr empfindlich, obgleich man bei 20 km Entfernung die Signale noch erkennen kann. Man erhöht die Empfindlichkeit, wenn man in den Telephonkreis noch eine EMK schaltet, deren positiver Pol mit der kleinen Elektrode verbunden ist. Die Empfindlichkeit wird um so grösser, je grösser die EMK ist, aber nur unterhalb des Zersetzungspunktes der Flüssigkeit. Geht man darüber hinaus, so entstehen im Telephon unbestimmbare Geräusche. Ersetzt man nunmehr das Telephon durch ein ballistisches Galvanometer, so zeigt dieses eine Ablenkung in entgegengesetzter Richtung als ohne EMK. Verfasser gibt folgende Erklärung: In der Ruhe erzeugt die EMK eine Polarisation, und das Instrument wird nur durch den Depolarisationsstrom durchflossen. An der kleinen Elektrode hat sich ein Kondensator ausgebildet, der aus einer dünnen Gasschicht besteht. Die Wellen dagegen entladen diesen Kondensator, und der Strom, den man im Telephon beobachtet, ist der, der zur Wiederladung nötig ist. H. D.

ib. 320—323. Gabriel Bertrand und Jean Lecarme. Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Verf. behandelt den bekannten Versuch, nach welchem eine Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen Röhre bei Erwärmung über die kritische Temperatur ihren Meniskus verliert, so dass der Rohrinhalt scheinbar homogen wird. Cailletet und Colardeau haben in verflüssigtem CO_2 Jod gelöst und erhitzt. Der Meniskus verschwand, aber die Färbung blieb dort, wo sie vorher gewesen war, d. h. das Jod drang nicht in den vorher gasförmigen Raum ein. Villard suchte diesen Versuch dadurch zu erklären, dass bei den Versuchen obiger Forscher dem Jod für die Diffusion nicht genügend Zeit gelassen wurde. Man hatte auch gefunden, dass das Jod sein ursprüngliches Spektrum behielt und nicht das kanelierte Spektrum des Joddampfes zeigte. Verff. haben Kaliumbichromat in destilliertem Wasser und Alizarin in Alkohol zu solchen Versuchen benutzt. Füllt man das zugeschmolzene Rohr zu weniger als ein Drittel seines Volumens mit diesen Lösungen, so verdampfen Wasser und Alhohol ganz, kurz bevor die kritische Temperatur erreicht ist, und der gelöste Stoff setzt sich auf dem Boden des Gefässes ab. Das beweist, dass der Körper in der Nähe des kritischen Punktes nicht flüchtig und unlöslich im Dampf des Lösungsmittels ist. Füllt man die Röhre nun zu ein Drittel, so verschwindet bei einer bestimmten Temperatur der Meniskus; die ganze Röhre scheint von einer Flüssigkeit in starker Bewegung erfüllt zu sein, und die färbende Substanz verteilt sich über die ganze Röhre. Beim Abkühlen erscheint ein Nebel und dann ein reichlicher Regen, der die gesamte färbende Substanz mit zu Boden nimmt. Mit Wasser und Bichromat ist der Versuch nicht leicht wegen der Explosionsgefahr, aber bei Alkohol ist er leicht, und hier genügt eine Temperatur von 240 bis 250°, je nach der Konzentration. Die kritische Temperatur des Alkohols selbst ist bekanntlich 232. Verfasser schliessen aus den Versuchen, dass in der Nähe der kritischen Temperatur die Materie gleichzeitig als Gas und als Flüssigkeit existiert, d. h. dass man mit einer Lösung der Flüssigkeit im Gase und des Gases in der Flüssigkeit zu tun hat, die beim kritischen Punkte gleiches Mischungsverhältnis haben. Verff. schliessen sich also der Theorie von Traube an. H. D.

ib. 141 (7. 8. 05), 348—349. C. Raveau. Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. (Vergleiche voriges Referat.) Verf. wendet sich gegen Bertrand und Lecarme und findet die Schlüsse, die diese aus ihren Versuchen gezogen haben, sehr kühn. Die Erfahrung habe bisher nichts anderes ergeben, als eine sehr schnelle Aenderung der Eigenschaften der Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes. Man kann wohl sagen, dass sich diese Aenderungen aus der Aenderung des Verhältnisses, in welchem sich zwei hypothetische Flüssigkeiten mischen, erklären lassen, aber man geht zu weit, wenn man die Versuche als Beweis für das Eintreten einer solchen Mischung ansieht. H. D.

ib. 141 (14. 8. 05), 383—385. A. Debierne. Sur les gaz produits par l'actinium. Bekanntlich zersetzen Radiumsalze das Wasser unter Bildung von H_2 und O_2, und es entsteht dabei in geringer Menge *He*, und zwar, wie man allgemein annimmt, aus dem *Ra*. Verf. findet nach der Methode von Ramsay und Soddy, dass auch Aktiniumsalze bei der Wasserzersetzung Helium entwickeln. Das Aktinium wurde durch mehrmaliges Vermischen mit Baryumsalzen und Ausfällung des Sulfats von Radium befreit. Es scheint so, als ob die Heliummenge eine Funktion der Aktivität ist, indem für gleiche Aktivitäten die aus Radium und Aktinium entstehenden Mengen vergleichbar sind. In den Gasen wurden verschiedene Spektren gefunden, die bisher nicht bekannt sind. Darüber werden weitere Untersuchungen angekündigt. H. D.

ib. 141 (11. 9. 05), 485—490. Henri Becquerel. Sur quelqes propriétés des rayons α du radium. Verf. hat früher gefunden, dass die α-Strahlen des Radiums gleiche Ablenkbarkeit im Magnetfelde besitzen, dass aber ihre Bahn eine Kurve von stetig wachsender Krümmung ist. Er hat daraus geschlossen, dass die Radiumstrahlen zwar homogen sind, dass aber der Quotient $\frac{m}{e} = \frac{\text{Masse}}{\text{Ladung}}$ zunimmt, indem die Partikelchen auf dem Wege Materie aufnehmen. Die Versuche von Rutherford und andere weisen dagegen auf Inhomogenität hin und auf Vorhandensein von Strahlen verschiedener Geschwindigkeit. Dann müssten aber die Strahlen magnetische Dispersion zeigen, was nach den Versuchen des Verfassers nicht der Fall ist. Rutherford hat angenommen, dass die Wirksamkeit der α-Strahlen aufhört, wenn die Geschwindigkeit unterhalb einen bestimmten Wert sinkt. Verf. hält dies nicht für richtig, sondern meint, die Wirkung höre erst auf, wenn die α-Strahlen vollkommen absorbiert sind. H. D.

ib. 141 (23. 10. 05), 658—659. P. Vaillant. Sur la chaleur spécifique des solutions de sulfate de cuivre. Verf. tauchte in die zu untersuchende Lösung einen Rührer, ein Beckmannsches Thermometer und eine Glühlampe von bekannter Wattzahl und bestimmte die Anzahl Joule, die zur Erwärmung um 1° nötig sind. Die Genauigkeit der Methode beträgt 1 ‰. Folgende Tabelle enthält die spezifische Wärme bei den in der ersten Reihe stehenden Konzentrationen (Aequivalent pro Liter). Man kann die gelieferte Wärme als die Summe zweier Grössen, dem Lösungsmittel und dem gelösten zugehörig, betrachten. Wenn man hiernach die spezifische Wärme des $CuSO_4$ berechnet, so erhält man negative Werte, aber nicht mehr, wenn man annimmt, dass das Salz in der Lösung als $CuSO_4\,5\,H_2O$ existiert. Man bekommt dann für dieses Salz die in der letzten Reihe stehenden Werte.

Konz. Aeq./Liter	spez. Wärme	spez. Wärme von $CuSO_4\,5\,H_2O$
0,7856	0,0325	0,1406
1,3425	0,8893	0,2554
1,6499	0,8709	0,2765
2,0113	0,8478	0,2876
2,3510	0,8288	0,3000
2,7213	0,8094	0,2796

Die spezifische Wärme des gelösten Sulfats (letzte Reihe der Tabelle) steigt zuerst schnell mit der Konzentration und durchläuft dann ein Maximum. Dies kann auf folgende Weise erklärt werden: Erstens hat die Erhöhung des Molekularvolumens des gelösten Körpers mit der Verdünnung einen verkleinernden Effekt auf seine spezifische Wärme; zweitens wirkt die elektrolytische Dissociation, durch die Hydratwasser frei wird, in demselben Sinne; schliesslich kann die Abnahme des Hydrationsgrades die spezifische Wärme bei starken Konzentrationen verkleinern. Nach dem Gesetz von Kopp berechnet sich die spezifische Wärme des Moleküls $CuSO_4\ 5\ H_2O$ zu 0,2832. H. D.

ib. 141 (6. 11. 05), 715—717. Maurice Coste. Sur la conductibilité électrique du sélénium. Verf. hat Leitfähigkeitsversuche gemacht, aber keine sicheren Werte erhalten. Er führt das darauf zurück, dass das Selen beim Erstarren und beim Uebergang von der metalloïden zur metallischen Form schwindet, wodurch Hohlräume entstehen. Das dürfte auch die Ursache sein, warum verschiedene Forscher so verschiedene Werte erhielten. H. D.

ib. 722—724. Em. Vigoureux. Sur la réduction des oxydes et sur un nouveau mode de préparation par l'aluminium du composé binaire $SiMn_2$. Verf. hat durch gleichzeitige Reduktion von Manganoxyd und Quarz ein Silicid von der Formel Mn_2Si erhalten. H. D.

Physikal. Zeitschr. 6 (26. 10. 05), 21. Das Heft enthält Originalreferate über die Vorträge und Abhandlungen vom Ersten Internationalen Kongress zum Studium der Radiologie und Ionisation zu Lüttich. Wir begnügen uns hier, die dort gehaltenen Vorträge aufzuzählen, und überlassen die eingehendere Inhaltsangabe einem späteren Referat oder dem Jahrbuch der Elektrochemie.

Seite 683. E. Riecke. Ueber Absorptionsverhältnisse der Strahlen des Radiums und des Poloniums. Nach Versuchen der Herren Retschinski und Wigger.

Seite 685. K. Angström. Beiträge zur Kenntnis der Wärmeabgabe des Radiums.

Seite 688. F. Himstedt und G. Meyer. Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen.

Seite 690. E. Wiedemann und A. Wehnelt. Bequeme Methode zur Untersuchung der Metalldampfspektra von Entladungsröhren.

Seite 690. W. Matthies. Potentialmessungen an elektrodenlosen Röhren.

Seite 692. H. Mache und St. Meyer. Ueber die Radioaktivität österreichischer Thermen.

Seite 700. H. Sieveking. Ueber einen neuen Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität der Thermalquellen.

Seite 703. G. A. Blanc. Ueber die Natur der radioaktiven Elemente, welche in den Sedimenten der Thermalquellen von Echaillon und von Salins Montiers (Savoyen) enthalten sind.

Seite 707. Th. Tommasina. Die Radioaktivität der Lava des letzten Vesuvausbruchs.

Seite 708. Ed. Sarasin. Ueber die Radioaktivität der Luft, welche atmenden Brunnen entströmt.

Seite 709. Ed. Sarasin, Th. Tommasina und F. J. Micheli. Untersuchung des Elster-Geitelschen Phänomens; induzierte Radioaktivität.

Seite 715. B. Brunhes und A. Baldit. Ueber die Zerstreuung der beiden Elektrizitäten auf dem Gipfel und im Gebiet des Puge de Dôme.

Seite 718. C Barus. Die Eigenschaften von Kondensationskernen und ihre atmosphärische Verteilung.

Seite 726. P. Lewis. Die Geschwindigkeit von Ionen in den Gasen farbiger Flammen. H. D.

Erfind. u. Erf. 32, 97—99, 147—149. W. Schlenk. Ueber Radium und radioaktive Substanzen. Eine kurze elementar gehaltene Zusammenstellung über unsere wichtigsten Kenntnisse auf diesem Gebiet. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Z. östr. Ing. u. Arch. Ver. 57 (24. 3. 05), 173—179, und (31. 3. 05), 189—194. V. Engelhardt. Ueber Gewinnung von Stahl im elektrischen Ofen. Verf. bespricht hier die Stahlindustrie im allgemeinen und an der Hand von Abbildungen das Kjellinsche Stahlverfahren im besonderen. Die an Kostenrechnungen u. s. w. reiche Arbeit wird ausführlicher in einem Repertorium oder dem Jahrbuche der Elektrochemie besprochen werden. Verf. kommt zu dem Schluss, dass das Kjellinsche Verfahren voraussichtlich in jedem Falle mit der Eisenfabrikation nach dem Siemens-Martinschen Verfahren in Konkurrenz treten kann, wo entweder für verfügbare Wasserkraft billige Preise angesetzt werden können, oder aus anderen Teilen des Betriebes kommende, noch nicht verwertete überschüssige und billig anzusetzende Gicht- oder Koksofengase vorhanden sind. H. D.

Acetylen in Wiss. u. Ind. 8 (1. 6. 05), 81—82. Kurze Besprechung der Darstellung von Kalkstickstoff; für unsere Leser nichts Neues. H. D.

Stahl und Eisen. 1905. (18 Seiten.) V. Engelhardt. Das Kjellinsche Verfahren zur elektrischen Erzeugung von Stahl. Inhaltlich dasselbe wie vorletztes Referat. H. D.

Centr. f. Akk. 6 (1. 1. 05), 1—3. F. Peters. Der Edison-Sammler im Lichte der bisherigen Veröffentlichungen. Die Beachtung, die der Edison-Akkumulator in Fachkreisen gefunden hat, und die Rolle, die er zwar nicht auf dem Markte, aber in der Akkumulatorenindustrie spielt, veranlasst den Verfasser, die bisher veröffentlichten Arbeiten zusammenzutragen und zu sichten. Er bespricht zunächst die wirksame Masse. H. D.

ib. 6 (15. 1. 05), 14—15. Derselbe. Dasselbe handelt über die Zusätze zu der wirksamen Masse, über das Anmachen der Massen und über die Träger.

ib. 6 (1. 2. 05), 24 und 25. Derselbe. Dasselbe. Ueber das Gefäss und den Einbau der Platten und den Einbau der Zelle. Fortsetzung angekündigt.

ib. 23—24. G. Rosset. Die Messung hoher Temperatur in den elektrischen Laboratorien. Ein leicht herzustellendes Pyrometer. Die guten Eigenschaften des Platin-Platinrhodium-Elementes werden durch den teuren Preis etwas auf-

gehoben. Verf. bespricht die Verwendbarkeit anderer Thermoelemente. Folgende Tabelle enthält zunächst eine Reihe von Temperatur-Fixpunkten, die zum Aichen der Elemente geeignet sind.

Erscheinung	Entsprechende Temperatur in °C.
Sieden des Wassers	100
„ „ Naphtalins	218
Schmelzen des Zinks	420
„ „ Schwefels	445
„ „ Aluminiums	655
„ „ Natriumchlorids	800
Sieden des Zinks	930
Schmelzen des Goldes	1065
„ „ Kupfers	1085
„ „ Platins	1780

Hat man es nicht mit sehr hohen Temperaturen zu tun, so eignen sich Eisen-Neusilber- oder Eisen-Nickeleisen-Elemente sehr gut als thermoelektrische Pyrometer. Folgende Tabelle gestattet die thermoelektrische Kraft eines Elementes, das aus irgend zwei der dort angeführten Metalle hergestellt ist, zu berechnen.

Metalle	Neutraler Punkt in Bezug auf Blei in °C. T_n	Tangente des Winkels mit dem Blei K
Cadmium	— 69	— 0,0364
Zink	— 32	— 0,0289
Silber	— 115	— 0,0146
Kupfer	— 68	— 0,0124
Messing	+ 27	— 0,0056
Blei	—	—
Aluminium	— 113	+ 0,0026
Zian	+ 45	+ 0,0067
Neusilber	— 314	+ 0,0251
Palladium	— 181	+ 0,0311
Eisen	+ 357	+ 0,0420

(S. folgendes Ref.) H. D.

ib. 6 (15. 2. 05). Derselbe. Dasselbe. Die thermoelektrische Kraft ist eine lineare Funktion der Temperatur. Man erhält

$$\frac{dE}{dT} = K\,(T_n - T),$$

wenn man die Kräfte der Metalle auf dasselbe Metall bezieht, und wenn letzteres den Winkelkoëffizienten Null hat (Unabhängigkeit von der Temperatur). Das ist für Pb der Fall, welches also zum Vergleich mit anderen Metallen dienen kann. K und T_n sind aus der Tabelle des vorigen Referates zu entnehmen. Verf. führt die Rechnung durch für ein Eisen-Neusilber-Element und gibt eine Tabelle über die Abhängigkeit der EMK von dem Temperaturunterschied der beiden Lötstellen. Er zeigt, dass man mit Hilfe dieses Elementes die Existenz einer eutektischen Legierung von Pb und Sb in dem zu Akkumulatorgittern benutzten Hartblei konstatieren kann. Zwischen 90 und 50 % Pb findet man als Schmelzpunkt 255°, während reines Pb bei 335 und reines Sb bei 440 schmilzt. Man soll also mit dem Guss der Gitter nicht früher beginnen, bis die Mischung vollständig geschmolzen ist, da man sonst kein Metall von der gewünschten Zusammensetzung erhält. H. D.

ib. 33—37. M. U. Schoop. Ueber die Herstellung von Gefässen für alkalische Akkumulatoren. Die Hartgummikästen haben gegen Stahlkästen den Nachteil des hohen Gewichts und der hohen Preise. Auch sind die Eisengefässe in Bezug auf Festigkeit und Haltbarkeit und betreffs Sicherheit des Einbaues vorzuziehen. Ferner braucht der Akkumulatorfabrikant sich nicht von dem Hartgummifabrikanten abhängig zu machen, wenn er Eisengefässe wählt, sondern kann die Akkumulatorgefässe selbst herstellen. Die fabrikmässige Herstellung kann auf verschiedene Arten ausgeführt werden. Verf. bespricht eingehender die Herstellung durch Falzen, Nieten, elektrische oder Knallgasschweissung, Ziehen, hydraulische Pressung und galvanische Herstellung. Letztere hat besondere Vorteile. Das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen ist sehr hart. Es ist natürlich nicht nötig, die ganze Wandstärke aus galvanischem Eisen zu machen. Man könnte z. B. Kupfergehäuse innen verstählen. Zur Herstellung eignet sich eine 10 prozentige Lösung aus einem gleichteiligen Gemisch von $FeSO_4$ und $MgSO_4$. Hauptbedingung sind geringe Stromstärke, kräftige Badbewegung, Erwärmen des Elektrolyten und häufige Stromunterbrechung. Vorläufig ist aber das Verfahren gerade für diesen Zweck noch nicht genügend ausgebildet. Zum Schluss schlägt Verf. vor, Versuche mit einem emaillierten Eisengefässe zu machen. H. D.

ib. 6 (1. 3. 05), 47—50. W. A. Th. Müller. Die Elektromobile auf der internationalen Automobil-Ausstellung. Es werden die an der Ausstellung beteiligten Firmen aufgezählt und die einzelnen Akkumulatoren im Hinblick auf ihre Verwendung zu Traktionszwecken besprochen. H. D.

ib. 6 (15. 3. 05), 61—64. Derselbe. Dasselbe. Verf. kommt zu dem Schluss, dass die Elektromobiltechnik sehr hoffnungsvoll ist, wenn man nicht durch übereilte Unternehmungen wieder, wie es schon früher geschehen ist, die Industrie schädigt. H. D.

ib. 6, 64—70. E. Sieg. Die letzten Neuerungen auf dem Gebiete transportabler Akkumulatoren, insbesondere alkalischer Sammler (Jungner-Edison). Der wesentliche Inhalt vorliegender Arbeit ist in dem Vortrage von Gräfenberg (d. Zeitschr. **11**, 736) enthalten. Verf. bespricht den Bau des alkalischen Akkumulators und die Reaktionen. Interessant ist, dass trotz der grossen Reklamen Edisons der Akkumulator von Edison vollkommen wieder aus dem Handel zurückgezogen ist. H. D.

ib. 6 (1. 4. 05), 75—80. G. Rosset. Der Akkumulator „EJt" mit allotropem Blei. Die elektrische Pferdekraftsstunde in weniger als 20 kg. Falls die in vorliegender Veröffentlichung verkündete Erfindung sich als Tatsache herausstellen sollte, dürfte sie einen erheblichen Einfluss auf unsere Akkumulatorindustrie ausüben. Verf. erzählt, dass ihm zwei Möglichkeiten vorgeschwebt hätten, die Akkumulatoren zu verbessern, erstens durch Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit, zweitens durch Verringerung der Gleichgewichtskonstanten der Akkumulatorreaktion. Die erste Methode hat nicht zum Ziel geführt, so dass Verf. genötigt war, die Reaktionskonstante der Reaktion zu ändern. Zu diesem Zwecke müsste aber etwas anderes als Blei genommen werden. Folglich sah sich Verf. genötigt, eine allotrope Modifikation des Bleies zu verwenden und diese natürlich zunächst zu erfinden. Ein mit dieser Modifikation aufgebauter Akkumulator soll, weil die Reaktionswärme grösser sei, eine 5 % höhere EMK haben, und ferner soll ein Coulomb nicht 1,07 mg Pb, wie üblich, sondern nur einen Teil dieser Menge ausscheiden. Damit wäre natürlich erreicht, dass die Kapazität des Akkumulators eine grössere wird. (Verf. hat nicht berücksichtigt, dass, wenn es wirklich eine solche Modifikation gäbe, diese während des Gebrauchs in die stabilere, gewöhnlichere übergehen müsste.) Die Zahlen, die Verfasser angibt, beziehen sich hauptsächlich auf die Verwendung des Akkumulators als Droschke. Er rechnet aus, dass

ein Akkumulator aus gewöhnlichem Blei 36 bis 40 kg pro PS.-Stunde gebraucht, während der allotrope Akkumulator mit 18,4 kg pro PS.-Stunde auskomme. Den Schluss des Artikels bildet eine Polemik gegen Hospitalier, der diesem ganzen Akkumulator ebenso skeptisch gegenübersteht wie der Referent. H. D.

El. World a. Eng. 45, 42. Woolsey Mc. A. Johnson. Recent Developments in the Electrostatic Separator. Verf. bespricht den elektrostatischen Erzscheider von Blake und Morscher. Derselbe beruht bekanntlich darauf, dass die besser leitenden Sulfide von *Pb*, *Fe*, *Ag* u. s. w. schneller auf das Potential einer elektrostatisch geladenen Scheibe gelangen, mit der sie in Berührung kommen, als die schlechter leitenden ZnS, SiO_2 u. s. w., und demgemäss schneller von der Scheibe abgestossen werden. Wenn also ein Gemisch der Sulfide auf einer geneigten Metallscheibe herabgleitet, so werden letztere vom Rand der Scheibe senkrecht, erstere im Bogen herabfallen. Die Blake-Morscher-Erzscheider sind in verschiedenen Fabriken Amerikas in Betrieb. Das in Denver verarbeitete Erz ist zu *Zn*-haltig, um auf *Pb*, und zu *Pb*- und *Fe*-haltig, sowie zu arm an *Zn*, um auf *Zn* verschmolzen zu werden. Es wird gereinigt, gesiebt, und geht über die Schüttelherde, wodurch eine teilweise Trennung von *Pb*, *Fe*, *Zn* und SiO_2 erreicht wird. Das Mittelprodukt wird getrocknet, und geht durch einen Wetherill-Scheider; es enthält *Zn*, *Fe* und etwas *Pb*. Die Eisen-Zink-Verbindung „Marmotit" ist magnetisch, Eisenpyrite nicht. Das magnetische Produkt enthält 45 bis 47 % *Zn* und geht zur Zinkschmelze. Der Abfall enthält ZnS und Eisenpyrit und geht über den elektrostatischen Blake-Scheider. Das Zinkprodukt geht zur Zinkschmelze, die *Ag*- und *Au* haltigen Eisenpyrite zur Bleischmelze zur Gewinnung der Edelmetalle und als Flussmittel. Verf. verspricht dem elektrostatischen Erzscheider eine grosse Zukunft. H. D.

ib. 45 (29. 4. 05), 810—812. Bijur Storage Battery. Beschreibung mit Abbildungen. Vergleiche diese Zeitschrift **11**, 967, und **12**, 20.

ib. 45 (6. 5. 05), 844—845. The Electric Furnace in the Production of Diamonds. Referat eines Vortrags von Henry W. Fischer. Aus feuerfesten Steinen (Magnesit) ist ein Ofen von viereckigem Hohlraum aufgeführt, in den von zwei Seiten aus Kohle-Elektroden einmünden. In der Mitte steht ein Tiegel aus reinem Graphit, von Kohlestückchen umgeben, die den Ofenhohlraum ausfüllen, und als Heizwiderstand dienen. Der Tiegel hat unten ein Loch, von dem aus ein Rohr durch den Boden des Ofens hinausführt. Das Loch ist durch einen Stempel aus Graphit geschlossen, der sich hochziehen lässt. Hat das Material die gewünschte Temperatur angenommen, so wird der Stempel hochgezogen und die Schmelze fällt durch die Röhre in Wasser, oder in feinen Graphitstaub, der von Wasser umgeben ist. Die Veröffentlichung enthält einige Abbildungen der gewonnenen Diamante, die bis zu $^1/_2$ mm lang waren. Verf. glaubt, dass es in dem Ofen eine Temperatur 2500^0 bis 2800^0 gehabt hat, an einigen Stellen dürfte sie 3500^0 bis 4000^0 gewesen sein. H. D.

ib. 45 (20. 6. 05), 946—947. „Challenge" Primary Cell. Das von der Challenge Manufacturing Co. in den Handel gebrachte Element ist ein Lalande-Chaperon-Element mit sehr stabilem Einbau. An dem Deckel hängt fest ein perforierter Cylinder, in dessen Mitte eine Kupferzuleitung sitzt, und der mit Kupferoxyd gefüllt ist. Um den Cylinder, der von Porzellanhaltern gehalten wird, liegt die ringförmige Zinkelektrode herum. Der Elektrolyt ist $NaOH$ und ist mit Oel bedeckt. H. D.

ib. 46 (15. 7. 05), 91. Production of Artificial Graphite 1904. Die Tatsache, dass neuerdings der künstliche Graphit auch für andere Zwecke als für elektrische gekauft wird, hat eine erhebliche Steigerung der Produktion gegen 1903 hervorgerufen. Der Preis ist gefallen; 1903 war es 6,82 Cents, 1904 6,7 Cents pro Pfund.

Jahr	kg Produktion	Wert Mk.	Cents pro Pfd.
1897	81 000	40000	6,25
1898	93000	47000	6,25
1899	203000	130000	8,00
1900	430000	275000	8,00
1901	1 250000	480000	4,76
1902	1 180000	440000	4,69
1903	1 310000	700000	6,82
1904	1 624000	870000	6,70

H. D.

ib. 46 (15. 7. 05), 101—102. John B. C. Kershaw. Works of the Electrolytic Alkali Co. at Middlewich, Cheshire, England. Beschreibung und Abbildung der dort verwendeten Hargreaves-Bird-Elektrolyseure. Siehe diese Zeitschrift **8**, 205. H. D.

ib. 46 (22. 15. 05), 131. Calcium-Carbide in France. Konsulsbericht von R. T. Skinner. Die Hauptzentralen der französischen CaC_2-Fabrikation liegen in den Alpen und Pyrenäen, besonders in den Gegenden von Bellegarde, Grenoble, Nice und Toulouse; z. Z. gibt es 11 Fabriken, die 40000 Tonnen jährlich fabrizieren könnten, aber nur 18000 Tonnen herstellen; das CaC_2 gibt durchschnittlich 300 Liter C_2H_2 pro Kilo. Durch das Monopol, welches das Bullier-Patent in Frankreich hat, wird der Preis so hoch gehalten, dass die Fabriken sich halten können, anderseits nehmen die Fabriken keine höheren Preise, als sie müssen, um sich zu halten. Die Kosten betragen 200 bis 250 Francs pro Tonne. Pictet allerdings behauptet, mit einem neuen Ofen nicht mehr als 82 Francs zu brauchen. H. D.

ib. 46 (29. 7. 05), 191. Electric Water Purifier. Die Electric Water Purifier Co. in New York bringt einen durch Einfachheit sich auszeichnenden Wasserreiniger in den Handel, der direkt an die Wasserleitung im Hause angeschroben wird, und der, mit sechs Trockenzellen getrieben, genug gereinigtes und von Bakterien befreites Trinkwasser für eine mittelgrosse Familie sechs Monate lang liefert, bevor die Elemente ausgetauscht werden müssen. Das Wasser kommt zuerst durch einen Filter hindurch in einen Aluminiumbehälter, aus dem es durch viele kleine Löcher austreten kann, indem es ein Filzfilter passiert; es gelangt in einen grösseren Aluminiumbehälter, der ersteren umgibt. Die beiden *Al*-Behälter sind mit den beiden Polen der Stromquelle verbunden, und es fliesst genug Strom, um die Bakterien zu töten und Schwermetalle auszufällen. 10 Volt genügen völlig, um das Wasser zu sterilisieren. Das Ganze ist gefällig montiert. H. D.

ib. 46 (12. 8. 05), 266—268. Arthur W. Ewell. The Production and Utilisation of Ozone. Kurze Zusammenstellung der hierher gehörigen wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen.

ib. 46 (4. 11. 05), 787. Purifying and Softening Water by Electrolysis. Der von der Water Purifying & Filter Co. in New York in den Handel gebrachte Apparat kann zur Trinkwasserreinigung dienen, und arbeitet auch billig genug, um Wasser für industrielle Zwecke weich zu machen, nämlich $1^1/_2$ Cents pro 1000 Gallonen (4540 Liter). Der Apparat besteht aus einem Eisencylinder, der durch eine, nicht ganz nach oben reichende Querwand in zwei Teile geteilt ist. In der einen kleineren

Hälfte steigt das Wasser auf und passiert eine Anzahl von Elektroden, die so angeordnet sind, dass der Wasserstoff entweichen kann, der Sauerstoff aber vom Wasser mitgenommen wird und oxydierend wirkt. An der Kathode entstehen feste Stoffe, Eisen scheidet sich metallisch ab, die Erdalkalimetalle werden als Oxyd ausgefällt und reissen einen grossen Teil der Bakterien mit zu Boden. Das Wasser tritt in die andere Hälfte, in der es beim Abwärtsfliessen eine Filterbatterie passiert. Folgende Tabelle gibt einen Anhalt für die Wirksamkeit. Die „nachher" gefundenen Zahlen sind erhalten nach der elektrischen Behandlung aber vor der Filtration.

	vorher	nacher	Unterschied %
Abdampfrückstände und Salze	0,3048	0,1826	37
Organische Substanzen	0,1068	0,0312	76
Mineralien, Sand u. s. w.	0,1960	0,1516	24
Chlor	0,0248	0,0177	28
Bakterien pro ccm	340000	75	99,975

Ohne Schaden kommt nur der Bazillus subtilis hindurch, der aber bekanntlich harmlos ist. H. D.

Ib. 46 (4. 11. 05), 789. Gordon Cells. Die Anordnung ist fast identisch mit der S. 41 beschriebenen Challenge-Zelle.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

La Société H. Gouthière & Co., Kom.-Ges. a. Akt., Paris. D. R.-P. Nr. 165097, Kl. 12i. Patentiert vom 12. 11. 02 ab, ausgegeben am 7. 11. 05. Verfahren zur Darstellung einer säure- und erdalkalifreien **Wasserstoffsuperoxyd**lösung. H_2O_2 wird bekanntlich aus BaO_2 mittels H_2SO_4 gewonnen, aber die dabei stattfindende Temperaturerhöhung macht eine Kühlung notwendig, um die Zersetzung des H_2O_2 zu verhindern. Erfinderin will säure- und erdalkalifreies H_2O_2 ohne Kühlung gewinnen, indem sie das BaO_2 mit kristallisiertem Na_2SO_4 mischt und das Gemisch in die verdünnte Säure einträgt. Die Lösungswärme des Na_2SO_4 soll bewirken, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant bleibt. 200 ccm destilliertes Wasser werden bei Zimmertemperatur mit 58 g HCl (20 bis 22 Bé.) versetzt, dann wird unter Umrühren in drei Minuten eine Mischung von 80 g kristallisiertem Na_2SO_4 und 40 g BaO_2 hinzugesetzt. Die Temperatursteigerung soll 2° nicht übersteigen. Das Verfahren soll eine Lösung von 7,5 Volumina Sauerstoff ergeben. H. D.

Dr. Hermann Hilbert und Bayrische Aktiengesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heufeld (Oberbayern). D. R.-P. Nr. 163835, Kl. 12i. Patentiert vom 11. 10. 03 ab, ausgegeben am 4. 11. 05. Verfahren zur Darstellung von **Schwefelsäure**, bezw. Schwefelsäureanhydrid, nach dem Kontaktverfahren, unter Benutzung von frisch abgerösteten und mit Ferrisulfat beladenen Kiesabbränden. Das Verfahren beruht darauf, dass die gerösteten Kiesabbrände gleich nach dem Verlassen des Pyritofens mit H_2SO_4 besprengt werden, und zwar in dem Kontaktraum selbst. Die günstige Wirkung rührt daher, dass die Kontaktmasse oberflächlich mit Eisensulfat bedeckt wird, welches sich bei dem Vorrücken nach den heisseren Zonen des Ofens hin in SO_3 und Fe_2O_3 in sehr feiner Verteilung auf der Oberfläche zersetzt, und somit viel wirksamer ist als das durch blosses Abbrennen erhaltene derbe Eisenoxyd. H. D.

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. D. R.-P. Nr. 164724, Kl. 12k. Patentiert vom 17. 3. 04 ab, ausgegeben am 4. 11. 05. Verfahren zur Gewinnung von **Cyanid** aus Natriumcyanamidlösungen. Es ist leicht, die Alkali- und Erdalkalisalze des Cyanamids dadurch herzustellen, dass man die alkalisch reagierenden Lösungen dieser Salze mit Säuren neutralisiert und somit eine Cyanamidlösung erhält, die aber mit dem entsprechenden Alkali-, resp. Erdalkalisalz verunreinigt ist. Aus dieser wässrigen Lösung das Cyamid zu gewinnen, wollte aber nicht gelingen. Erfinderin erreichte dies folgendermassen. Dinatriumcyamid Na_2CN_2 wird in die $1\frac{1}{3}$fache Menge Wasser eingetragen und mit konzentrierter H_2SO_4 (drei Gewichtsteile H_2SO_4 und ein Gewichtsteil Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur 30° nicht überschreiten darf. In der Kälte erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem fast trockenen Kuchen von $Na_2SO_4 \, 10 H_2O$. Aus dem pulverisierten Kuchen lässt sich das Cyanamid mit Alkohol ausziehen. Beim Verdampfen des Alkohols (unter dem Schmelzpunkt des Cyanamids vorzunehmen) scheidet sich etwa gebildetes Dicyanamid zuerst in derben Kristallen ab. Man erhält eine sirupöse Lösung, die dann mit einem Male kristallinisch erstarrt. Man kann so bis zu 70% des Cyanamids gewinnen, während die alten Prozesse etwa 70% Verlust hatten. Beispiel: 300 Gewichtsteile Dinatriumcyanamid (90%) werden zerstossen und allmählich eingetragen in 400 Teile Wasser; unter gutem Kühlen und Umrühren tropft man 490 Teile H_2SO_4 zu (erhalten durch 370 Teile konz. H_2SO_4 und 120 H_2O). Ist die Lösung eben neutral, so lässt man sie erkalten und kristallisieren. H. D.

Hans Albert Frasch, Hamilton. D. R.-P. Nr. 164725, Kl. 12l. Patentiert vom 24. 9. 01 ab, ausgegeben am 4. 11. 05. Verfahren zur Darstellung von Aetz- und kohlesauren Alkalien aus Alkalichloriden mittels Metalloxyden bezw. -karbonaten (**Natronlauge**). Die Darstellung des Chlornickelammoniaks $Ni(NH_3)_2Cl_2\,4NH_3$ nach dem Patent 161119 kann zur Darstellung von $NaOH$ aus $NaCl$ benutzt werden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$Ni(OH)_2 + 6\,NH_3 + 2\,NaCl = Ni(NH_3)_2\,Cl_2\,4\,NH_3 + 2\,NaOH.$$

Man lässt auf eine 116 Teile Salz enthaltende $NaCl$-Lösung (20 $NaCl$ auf 100 Wasser) 102 Teile NH_3 und 92 Teile $Ni(OH)_2$ einwirken. Zweckmässig wendet man, um bessere Ausbeute zu bekommen, einen Ueberschuss von Salz und Ammoniak an. Die gebildete $NaOH$-Lauge wird vom $NaCl$ durch Eindampfen, vom NH_3 durch Destillation befreit, was in derselben Operation geschehen kann. Das abgeschiedene Chlornickelammoniak wird mit Kalkmilch behandelt, wodurch wieder zu verwendendes Nickeloxydulhydrat und NH_3 zurückgewonnen werden. Statt des Nickels kann man Kobalt anwenden. In gleicher Weise lässt sich Na_2CO_3 gewinnen nach der Gleichung:

$$NiCO_3 + 6\,NH_3 + 2\,NaCl = Ni(NH_3)_2\,Cl_2\,4\,NH_3 + Na_2CO_3.$$

Durch Ersatz des Kochsalzes durch Chlorkalium erhält man die entsprechenden Kaliumverbindungen. H. D.

Arthur Edward Gibbs, Niagara Falls (V. St. A.). D. R.-P. Nr. 164881, Kl. 12m. Patentiert vom 18. 3. 04 ab, ausgegeben am 3. 11. 05. Verfahren zur Ueberführung von Monochromat in **Bichro-**

mat unter Gewinnung von Chlorat. Zur Herstellung von Bichromat dient gewöhnlich die Reaktion

$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Die Nebenprodukte sind nur wenig wert. Erfinder behandelt eine Chromatlösung mit Chlor, indem er entweder Chlorgas einleitet oder in der Flüssigkeit durch Elektrolyse erzeugt. Beim ersten Verfahren benutzt man mit Blei ausgekleidete Gefässe, in die bei 70 bis 80° eine gesättigte Lösung von normalem Chromat eingebracht und so lange Cl_2 eingeleitet wird, bis die Reaktion vorüber ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$6\,Na_2CrO_4 + 3\,Cl_2 = 3\,Na_2Cr_2O_7 + 5\,NaCl + NaClO_3.$$

Die Produkte der Reaktion sind daher Natriumbichromat, Natriumchlorat und Natriumchlorid, von denen die beiden ersten einen bemerkenswerten Handelswert besitzen. Die Chloride werden entweder durch Eindampfen oder durch Fortsetzen des Verfahrens unter Zufügung von frischem Monochromat abgeschieden. Bichromat und Chromat lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht trennen. Beim zweiten Verfahren bringt man die Lösung von Na_2CrO_4 mit $NaCl$ in eine Elektrolysierzelle mit Diaphragma, deren Anode aus Pt oder C, und deren Kathode aus Fe besteht. Das anodische Cl_2 reagiert sofort mit dem Chromat nach obiger Gleichung. Temperatur 70 bis 80°. Stromdichte 0,3 bis 0,5 Amp/qcm. Nimmt man Kohlenanode, so ist niedrigere Temperatur und weniger als 0,3 Amp. erforderlich. Man kann übrigens auch die reine Chloridlösung in die Kathodenzelle bringen und den ganzen Vorgang kontinuierlich einrichten. Die Patentschrift erörtert den Unterschied von der bekannten Methode, das Chlorat durch Zusatz von Chromverbindungen in besserer Ausbeute zu gewinnen. Bei letzterem Verfahren ist an die Gewinnung von Bichromat nicht gedacht worden. H. D.

Herm. Helbig, Schmalkalden. D. R.-P. Nr. 162591, Kl. 48a. Patentiert vom 17. 3. 04 ab, ausgegeben am 13. 8. 05. **Voltametrische Wage** zur Erzielung eines bestimmten Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern, unter Benutzung eines Elektromagneten als Stromunterbrecher. Die Anordnung besteht darin, dass, wenn der Zeiger der Wage durch den Nullpunkt geht, ein Kontakt geöffnet wird, wodurch eine elektromagnetische Vorrichtung in Betrieb, resp. ausser Betrieb gesetzt wird, die den Hauptstrom unterbricht und ein Läutewerk in Bewegung setzt. Im übrigen ist die Stromwage von bekannter Form. H. D.

Dr. Wilhelm Pfanhauser, Berlin. D. R.-P. Nr. 159637, Kl. 48a. Patentiert vom 14. 3. 04 ab, ausgegeben am 4. 4. 05. **Voltametrische Wage** zum Einstellen auf bestimmte, im elektrolytischen Bade niederzuschlagende Metallmengen. Auch bei dieser Anordnung ist ein Elektromagnet angebracht, der die Funktion hat, beim Durchgang des Zeigers der Wage durch den Nullpunkt die Oeffnung des Quecksilberkontakts zu einer plötzlichen zu machen und somit den Strom plötzlich zu unterbrechen. H. D.

Albrecht Heil, Frankfurt a. M. D. R.-P. Nr. 163171 Kl. 21b. Patentiert vom 13. 11. 03 ab, ausgegeben am 12. 9. 05. Thermoelektrischer **Ofen.** Der Patentanspruch bezieht sich darauf, dass an einem von innen durch feste oder gasförmige Brennstoffe erhitzten Cylinder, dessen Aussenfläche mit einer Isolierschicht überzogen ist, Flanschen befestigt sind, die die Ueberleitung der Wärme zu den Lötstellen zu besorgen haben. H. D.

Emanuel Goldberg, Moskau. D. R.-P. Nr. 159897, Kl. 48a. Patentiert vom 14. 1. 04 ab, ausgegeben am 17. 4. 05. Vorrichtung zur Massen**galvanosierung** kleiner Gegenstände mit beweglichem oder festem Kathodenträger und über diesem angeordneter Anode. Fig. 11 zeigt den Vorschlag des Verfassers. Ein zur Aufnahme der zu galvanisierenden Gegenstände bestimmter Teller *a* aus leitendem Material wird mit Hilfe einer Schnurübertragung (*e*, *f*, *o*) um die Achse *b* langsam gedreht. Ueber dem Teller hängt wagerecht die Anode *g*, die mit einem sektorartigen Ausschnitt versehen ist, durch den man die auf dem Teller liegenden Gegenstände beobachten, einwerfen und herausnehmen kann. Für gewisse Zwecke ist es vorteilhaft, den drehenden Teller und die Anode schräg zu stellen. In der Apparatur sind noch Vorrichtungen angebracht (dafür werden mehrere Ausführungsformen beschrieben), die die zu galvanisierenden Gegenstände automatisch auf dem Teller umdrehen. Eine andere Elektrolysieranordnung hat einen feststehenden Teller, aber bei

Fig. 11.

ihm werden die Umwälzungsvorrichtungen im Kreise herumgeführt. H. D.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Dr. Walther Nernst, Göttingen. D. R-P. Nr. 164802, Kl. 21h. Patentiert vom 23. 12. 03 ab, ausgegeben am 9. 10. 05. Elektrischer **Heizkörper** aus Silicium, Titan, Zirkon oder Thor und einem geeigneten Bindemittel. Die Platinmetalle sind als Heizkörper zu teuer, C und Si verbrennen zu leicht. Erfinder benutzen die Tatsache, dass Legierungen weniger leicht angegriffen werden, als die reinen Elemente, und fanden speziell, dass diese Widerstandsfähigkeit bei den Legierungen von Si, Ti, Zr und Th besonders deutlich zum Ausdruck kommt. Silicium ist wenig feuerbeständig und die Mischung mit Porzellan leidet an der nachteiligen elektrischen Eigenschaft, dass der Widerstand bei starker Beanspruchung vermindert wird. Ti allein ist unbrauchbar, weil es vom Stickstoff der Luft angegriffen wird. Ein Schmelzfluss von Ti und Si dagegen gibt eine Verbindung von sehr hohem Schmelzpunkt und von grosser Feuerbeständigkeit. Ausserdem hat die Verbindung einen positiven Temperaturkoëffizienten des Widerstandes. Das Titan-Silicium wird gepulvert und mit Porzellan, Titanoxyd oder andern nichtleitenden Metalloxyden als Bindemittel in geeignete Form gebracht und durch energisches Brennen gehärtet. Als dünne Fäden sind sie für Heizkörper in Nernstlampen geeignet. Statt Si und Ti kann Zr und Th benutzt werden. C ist aber nicht geeignet, weil es gasförmige Verbrennungsprodukte liefert. H. D.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Dr. Walther Nernst, Göttingen. D. R.-P. Nr. 166374, Kl. 21h; Zusatz zum Patent Nr. 164802 vom 23. 12. 03. Patentiert vom

23. 1. 04 ab, ausgegeben am 12. 12. 05. Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von elektrischen **Heizkörpern** aus Legierungen von Silicium, Titan, Zirkon oder Thor; Nach dem Hauptpatent (vergl. voriges Referat) können Silicium, Titan, Zirkon, Thor enthaltende Heizkörper so hergestellt werden, dass man aus zwei oder mehreren der genannten, metallisch leitenden Substanzen zunächst einen Schmelzfluss bildet, die so entstandene Verbindung, Mischung oder Legierung in fein gepulvertem Zustande mit einem geeigneten Bindemittel mischt und die Mischung dann in die gewünschte Form bringt. Diese Mischung kann auch zweckmässig durch Zusammenschmelzen der stromleitenden Substanz oder deren Erzeugungsgemisch mit dem Bindemittel vorgenommen werden; ein vorheriges Pulvern der Materialien ist dabei nicht immer notwendig. Aus dem entstandenen Schmelzfluss werden dann Heizkörper geformt. Es ist ferner angängig, die Operationen in eine zu vereinigen, indem man z. B. Titan, Silicium oder deren Erzeugungsgemisch und ein geeignetes Bindemittel in Formen bringt und dann einer hohen Temperatur aussetzt.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. D. R.-P. Nr. 162361, Kl. 12h. Patentiert vom 23. 4. 03 ab, ausgegeben am 11. 11. 05. Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragmen ausgerüsteten Zellen (**Alkalielektrolyse**). Um die Diffusion vom Kathodenraum in den Anodenraum durch das Diaphragma hindurch zu verhindern, hat man verschiedene Methoden angewandt, deren Vorteile und Nachteile von der Patentschrift besprochen werden. Das vorliegende Patent führt den Elektrolyten, z. B. bei der Alkalielektrolyse, vom Anodenraum oder von einem ihm benachbarten Teil des Diaphragmas her im Zickzack so durch das Diaphragma, dass der strömende Elektrolyt möglichst sämtliche Diffusions- und Stromlinien schneidet. Z. B. wird ein Seifendiaphragma mit engen Kanälen benutzt. Fig. 12 bis 14 stellen drei Ausführungsformen dieses Gedankens vor. In Fig. 12 liegt der Anodenraum oberhalb des schraffiert gezeichneten Diaphragmas, der Kathodenraum darunter. Der frische Elektrolyt läuft durch das Aufsatzrohr in das Diaphragma und dann durch den zickzackverlaufenden Gang *b*, und nimmt so sämtliche $NaOH$, die von unten in das Diaphragma hineindiffundiert, mit in den Kathodenraum. Die Figur ist natürlich nur schematisch und die in der Figur angedeuteten Kanäle werden am besten nochmals unterteilt, so dass der Elektrolyt in jeder Etage ein paarmal zickzackförmig hin und her strömt. In Fig. 13 besteht das Diaphragma aus ziegelsteinartig übereinandergelegten Teilen, so dass der Elektrolyt durch die Fugen des mauerartig aufgebauten Diaphragmas zu strömen gezwungen ist. Beide Elektrolysierapparate kann man natürlich auch unter passender Abänderung aufrecht stellen. In Fig. 14 befindet sich links vom Diaphragma der Anoden-, rechts der Kathodenraum. Das Diaphragma ist von Kanälen *b* durchzogen, von denen in der Figur nur einer sichtbar ist. Frischer Elektrolyt strömt durch den Trichter *c* in das Diaphragma und

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

tritt aus diesem durch die Bohrung *d* in den Kathodenraum über. Es ist dem Erfinder gelungen, auf solche Weise die Stromausbeute bei einer Konzentration von über 200 g Aetznatron im Liter auf etwa 90% zu bringen und sogar eine Konzentration von 500 g mit Stromausbeuten zu erhalten, die sich innerhalb der wirtschaftlich günstigen Grenzen halten. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 4. Januar 1906:

1 a. W. 24122. Verfahren zur Aufbereitung von Kupfererzen; Zus. z. Pat. 163363. O. Witt, Freiberg i. S. 12. 7. 05.

12k. G. 18555. Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse. Erben des verstorbenen Dr. H. Gutknecht, Wiesenthal, Baden. 27. 1. 03.

12 o. C. 13010. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 14. 9. 04.

12 o. C. 13311. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktions-

produkten der schwefligen Säure; Zus. z. Anm. C. 13010. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 16. 1. 05.

12o. C. 13572. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure; Zus. z. Anm. C. 13010. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 17. 3. 05.

12o. St. 8838. Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren. Frederik Stearns & Co., Detroit, Michigan, V. St. A. 18. 4. 04.

12q. F. 18675. Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in *p*-Nitroderivate der *α*-Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19. 3. 04.

15b. Sch. 23599. Verfahren zur Herstellung von Bleimatrizen für die galvanoplastische Nachbildung von Hochdruckformen durch Abpressen des Originals in eine Bleifolie, die mit einer weichen Unterlage hinterlegt ist. H. Schimansky, Zoppot, Westpr. 28. 3. 05.

21f. H. 35204. Einrichtung zum Schutz von Quarzglasgefässen. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 18. 4. 05.

40a. C. 11887. Elektrischer Ofen zur Gewinnung von Kupfer aus seinem Erz und zum Garmachen desselben. Compagnie du Réacteur Métallurgique, Paris. 4. 7. 03.

42n. H. 33916. Tellurium (?). G. Hering, Griesheim bei Darmstadt. 6. 10. 04.

48d. U. 2711. Vorrichtung, um Rohre aus Kupfer und Kupferlegierungen gegen die Einwirkung von Seewasser oder salzhaltigem Wasser überhaupt zu schützen; Zus. z. Pat. 157585. F. Uthemann, Danzig-Langfuhr. 28. 11. 04.

Vom 8. Januar 1906:

1b. M. 27832. Hufeisenmagnet zum Auslesen magnetischer Stoffe aus Haufwerk und dergl. von Hand. K. Mangold, Stuttgart. 12. 7. 05.

12i. S. 19005. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozess. Società Anonima Ing. L. Vogel per La Fabbricazione die Concimi Chimici, Mailand. 14. 1. 04.

12p. C. 12891. Verfahren zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 15. 7. 03.

12p. F. 19683. Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9. 1. 05.

12p. S. 20561. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dialkylamino-5-pyrazolonen. Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons b. Lyon. 18. 1. 04.

21c. H. 34736. Widerstandsmaterial, bestehend aus zerkleinertem Kohlenstoff. R. Hopfelt, Berlin. 18 2. 05.

48a. L. 21617. Verfahren zur Herstellung galvanischer Zink- oder zinkhaltiger Niederschläge auf Drähten, Bändern, Blechen, Röhren und anderen Metallgegenständen unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. 9. 10. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 8. Januar 1906:

6c. 167973. Vorrichtung zum Elektrisieren von Schaumwein in Flaschen. C. J. Wagner, Wachenheim, Rheinpfalz. 7. 3. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Oesterreich.

Einspruchsfrist bis 15. Februar 1906.

Kl. 12a. Company de l'Ozone, Brevets et Procédés M. P. Otto in Paris. Kühlvorrichtung für mit statischer Elektrizität betriebene Ozonapparate. Die an dem Dielektrikon angeordnete Kühlvorrichtung besteht aus einer ebenen metallischen Platte, an der ein abgeflachtes Rohr von rechteckigem oder oblongem Querschnitt angebracht ist, durch welches die Kühlflüssigkeit kreist.

Kl. 12e. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. Verfahren zur Darstellung von *o*-Nitroderivaten substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide, darin bestehend, dass diese Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels erwärmt werden.

Kl. 48a. Th. A. Edison, Llewellyn Park, New Jersey (V. St. A.). Vorrichtung zur Erzeugung von Ueberzügen auf elektrolytischem Wege in ununterbrochenem Betriebe unter Benutzung eines fortschreitend durch einen Niederschlagbehälter bewegten biegsamen und über geeignete Führungen geleiteten metallischen Bandes als Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass die Führungsrollen für das metallische Band auf einem auf- und abbeweglichen Träger gelagert sind, der zugleich den Bewegungsmechanismus für das Band trägt.

Kl. 48a. F. Hundhausen, Wien. Verfahren zur Vorbereitung nicht leitender Gegenstände für die galvanische Plattierung durch vorausgehende Verkupferung. Die Gegenstände werden nach Aufbringen einer staubförmigen Zink-Bleilegierung in ein Kupferbad getaucht, wodurch sich ohne Anwendung von Strom oder eines Kontaktkörpers eine dünne, völlig gleichmässige Kupferschicht bildet, um für den nachher aufzubringenden elektrolytischen Niederschlag eine gute Grundlage zu erhalten.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

333773. Kaiser. 3. 12. 03. Procédé pour l'obtention du zinc électrolytique. Das Zinkerz wird geröstet und mit einer $ZnCl_2$-Lösung gemischt. Das Gemisch wird dann getrocknet und in der Wärme mit HCl behandelt. Die verunreinigenden Metalle wie Fe, Pb, Ag u. s. w. werden wie üblich mit Zinkspänen oder mit einer Mischung von ZnO und CaC_2 gefällt. Dann wird die Lösung mit unlöslicher Anode und Zn-Kathode elektrolysiert, am besten, indem man die Kathode um eine vertikale Achse rotieren lässt.

H. D.

333783. Nodon. 3. 12. 03. Nouvelle composition soudante pour métaux et son procédé de fabrication. Die Erfindung betrifft eine Löt-

verbindung, die aus einem Metall, z. B. *Pb* und seinem oder einem anderen Haloïdsalz besteht. Die Verbindung soll erhalten werden durch Elektrolyse mit *Pb*-Anoden mit einem Elektrolyten aus Alkali- oder Erdalkalichloriden, schwach mit *HCl* angesäuert (?).
H. D.

334103. Contardo. 11. 12. 01. Nouveau procédé de traitement des sulfures métalliques. In einem Strahlungsofen wird in das Schmelzbad, das in bekannter Weise hergestellt ist, ein Stoff gebracht, der leicht Sauerstoff abgibt und somit die vorhandenen Metallsulfide oxydiert. Manganbioxyd und $NaNO_3$ sollen geeignet sein. H. D.

334333. Herrenschmidt. 18. 12. 03. Procédé de traitement des minerais et produits contenant du vanadium, du molybdène, du titane, du tungstène. Vanadinhaltige Erze werden zur Gewinnung von Vanadinsäure und Metallvanadaten sowie von Legierungen auf folgende Weise behandelt. Zunächst wird die Flüssigkeit, enthaltend Natriumvanadat, das aus einem Vanadiummineral und einem Natriumsalz gewonnen ist, gereinigt. Dann wird das Vanadium mit irgend einem Metall gefällt, um das Vanadat dieses Metalles zu erhalten. Das Vanadat wird dann mit Kohle reduziert. Das Verfahren soll sich auch für *Mo*, *W* und *Ti* eignen. H. D.

334343. Prézel. 18. 12. 03. Nouvel alliage d'aluminium et son procédé de fabrication. 100 Teile Kobalt und 100 Teile Ferrosilicium werden mit 75 Teilen Silber und 50 Teilen Silicium bei 2000° geschmolzen und dann in eine Schmelze von 200 Teilen Aluminium bei 400 bis 500° eingetragen. H. D.

334799. Lombard. 31. 12. 03. Procédé de fabrication électrolytique du sulfate de cuivre. Das ganze Verfahren besteht darin, dass eine saure Lösung mit Kupferanode elektrolysiert wird, während die Kathode in H_2SO_4 oder irgend einem anderen Sulfat in einer porösen Tonzelle steht. Wie es möglich ist, dass darauf selbst ein französisches Patent erteilt wird, ist ganz unbegreiflich. H. D.

335633. Kellner. 3. 2. 04. Procédé et appareil pour l'électrolyse des chlorures alcalins. Der Apparat benutzt einen erhitzten Elektrolyten, der irgendwie in den Anodenraum eingeführt wird und gezwungen ist, durch ein Diaphragma zu fliessen, welches die Funktion eines Filters ausübt. H. D.

335829. Ashcroft. 15. 2. 04. Procédé et appareil pour la production de métaux du groupe alcalin par électrolyse. Das Verfahren beruht auf Benutzung einer aus Schmelzfluss gewonnenen Legierung eines Alkalimetalls als Anode zur Erzeugung des Alkalihydroxyds in bekannter Weise. Das geschmolzene Chlorid wird erst mit einer Bleikathode elektrolysiert, und die erhaltene Alkalilegierung wird dann in einer *NaOH*-Lösung als Anode benutzt. H. D.

DIE NOBEL-PREISE.

In Nr. 50, S. 960, des vorigen Jahrganges unserer Zeitschrift brachten wir aus den Tageszeitungen Bemerkungen über den Rückgang der Nobel-Preise, gegen die auf unsere Anfrage von seiten der Nobel-Stiftung berichtigende Erklärungen eingelaufen sind. Das allgemeine Interesse an der Angelegenheit dürfte ein ausführliches Eingehen auf diese Zuschrift an dieser Stelle rechtfertigen. Danach hatten die einzelnen Nobelpreise in den fünf Jahren ihrer Austeilung folgende Beträge:

1901	150782,23 Kr.,
1902	141846,89 „
1903	141357,57 „
1904	140858,51 „
1905	138089,25 „

Die wesentliche Differenz zwischen dem ersten und den folgenden Preisen rührt daher, dass in dem betreffenden Jahre, dessen Zinsen der Preis darstellt, noch nicht die in den Grundstatuten vorgeschriebene Absetzung für den Baufonds geschehen war. Der betreffende Passus des Statuts lautet folgendermassen:

„Von den Mitteln der Stiftung sind zurückzulegen: erstens ein Betrag von 300000 Kr. schwed. für jede Preisgruppe oder zusammen 1500000 Kr. schwed., um nebst den vom 1. Januar ab erwachsenen Zinsen je nach Bedarf für die Organisationskosten der Nobel-Institute benutzt zu werden, und zweitens ein so grosser Betrag, wie er nach dem auf das Gutachten der Bevollmächtigten zu gründenden Ermessen des Verwaltungsrats erforderlich ist, um der Stiftung ein eigenes Gebäude für die verwaltenden Behörden mit einer Aula für die feierliche Hauptversammlung zu verschaffen.

Eine jede der preisverteilenden Körperschaften hat das Recht, zu bestimmen, ob der genannte Betrag von 300000 Kr. schwed. nebst Zinsen ganz oder zum Teil dem Spezialfonds der Preisgruppe zu überweisen sei."

Die etwas fallende Tendenz der Preise in den folgenden Jahren rührt von der wachsenden Staatseinkommensteuer her, die die Nobel-Stiftung an Schweden zu bezahlen hat. Diese Steuern beliefen sich in den Jahren:

1901 auf . . .	85471,78 Kr.,
1902 „ . . .	88042,66 „
1903 „ . . .	98537,59 „
1904 „ . . .	127238,72 „

Die Verwaltungskosten der Stiftung haben sich in denselben Jahren belaufen auf:

1901	64748,84 Kr.,
1902	59695,74 „
1903	57413,19 „
1904	56944,78 „

Nach diesen Zahlen ist die irreführende Behauptung zu berichtigen, wonach das Gesamteinkommen des Kapitals, vermindert um die Preise, als Verwaltungsausgaben hingestellt worden sind. Von dem Gesamteinkommen sind aber nicht bloss die Steuern und die Verwaltungskosten abzuziehen, sondern in Uebereinstimmung mit den Statuten die Beträge, die zur Gründung der „Nobel-Institute" vorgesehen sind. Der in Betracht kommende § 11 lautet folgendermassen:

„Zur Mitwirkung bei der für die Beurteilung nötigen Untersuchung und anderen den Zweck der Stiftung fördernden Geschäften haben die preisverteilenden Körperschaften das Recht, wissenschaftliche Institute und andere Anstalten zu stiften. Diese Institute und Anstalten der Stiftung sind ‚Nobel-Institute' zu nennen."

Ferner liegt die statutenmässige Bestimmung vor, dass jährlich ein Zehntel des Reingewinnes zum Kapital gelegt werde, um dessen Bedeutung allmählich zu erhöhen. Das nach Abzug der genannten Posten übrigbleibende Einkommen wird auf die Preisgruppen verteilt.

Jede Preisgruppe hat von ihrem Anteil statutengemäss (§ 13) ein Viertel abzuziehen, das für die Preisrichterschaft, die Kosten der Preisverteilung und den Etat des betreffenden Nobel-Institutes bestimmt ist, während etwaige Ueberschüsse für künftige Ausgaben des Institutes reserviert werden. Drei Viertel des der Preisgruppe zugewiesenen Einkommens machen also die eigentlichen Nobel-Preise aus.

Die in den Tageszeitungen ausgesprochene Vermutung, dass die Verwendungen für das Verwaltungsgebäude und den Festsaal auf die Höhe des Preises einen Einfluss ausüben, ist nach den obenstehenden Darlegungen unzutreffend, da diese allein den Baufonds belasten. Uebrigens entbehren auch die Gerüchte von ungeschickten Manipulationen beim Einkauf des Grundstückes der tatsächlichen Unterlagen. Der Ursprung dieser Gerüchte geht auf einige schwedische Zeitungsnachrichten zurück, hinter denen Personen stehen, die dem Kauf der Stiftung aus eigennützigen Motiven entgegen arbeiten wollten.

Nach diesen Angaben kann gegen die Nobel-Stiftung offenbar keinerlei Einwand erhoben werden, denn eine Erörterung über die Frage ob dem testamentarischen Willen des Erblassers die Statuten der Stiftung entsprechen, ist dadurch erledigt, dass sie von seiten des schwedischen Königs sanktioniert worden sind.

SPRECHSAAL.

In Heft 1 des Jahrganges 1906 der Z. f. Elektroch. macht die Redaktion die dankenswerte Anregung, die eben genannte Zeitschrift bei Zitaten ein für allemal mit der Bezeichnung „Z. f. Elektroch." abzukürzen, und empfiehlt diesen Modus auch anderen Zeitschriften zur Einführung. Diese Anregung ist sicherlich sehr zu begrüssen und dürfte in der Tat geeignet sein, Irrtümern beim Zitieren, wie sie durch die Wahl verschiedener Abkürzungen leicht entstehen, vorzubeugen. Infolge der zweiten Anregung der Redaktion sei es mir gestattet, darauf hinzuweisen, dass die Zeitschrift für anorganische Chemie bereits seit Jahren eine ähnliche derartige Einrichtung besitzt. Es ist bei dieser Zeitschrift von seiten der Redaktion konsequent die Abkürzung: „Z. anorg. Chem." durchgeführt worden, welche ausschliesslich (in Text oder Anmerkung) geduldet wird. Mit Vergnügen konnte beobachtet werden, dass sich seitdem die Autoren und auch eine Reihe anderer Organe infolgedessen an diese Abkürzung gewöhnt haben und die „Z. anorg. Chem." in der Tat auffallend einheitlich zitiert wird. Es sei mir nun gestattet, bei dieser Gelegenheit eine weitere Verbesserung in Anregung zu bringen, die bei der „Z. anorg. Chem." ebenfalls seit Jahren durchgeführt wird und sich ebenfalls bewährt hat. Es wird nämlich von seiten der Redaktion niemals das Zitat: „Diese Zeitschrift" und ferner das Zitat: „ibidem" geduldet. Erfahrungsgemäss tragen diese Zitate sehr zur Verwirrung der Literatur bei. Die Arbeiten kommen oft in Gestalt von Separatabzügen herum, und wenn auch auf diesen die betreffende Zeitschrift, aus der der Abdruck stammt, vielfach (aber durchaus nicht immer!) vermerkt ist, so gehört doch stets ein besonderes Aufpassen dazu, welche Zeitschrift gemeint ist, wenn in der Arbeit „diese Zeitschr." zitiert ist. Ferner übersieht man bei öfterer Wiederholung des Zitates „ibidem" leicht das erste Zitat, welches gemeint ist, man kommt in der Eile in eine falsche Rubrik und wird zum Aufsuchen einer falschen Zeitschrift veranlasst. Die Abschaffung dieser Form des Zitierens hat sich in der „Z. anorg. Chem.", wie sich leicht nachweisen liesse, sehr bewährt.

Richard Lorenz.

BÜCHERSCHAU.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung vieler Fachgenossen herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. 14. Jahrgang. 1904. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1905. Preis geh. 14 Mk., in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Die Mitarbeiter sind: Professor Beckurts-Braunschweig: pharmazeutische Chemie und Chemie der Nahrungs- und Genussmittel; Professor Bischoff-Riga: Organische Chemie; Professor Coehn-Göttingen: Physikalische Chemie; Professor Delbrück und Professor Mohr-Berlin: Gärungsgewerbe; Professor J. M. Eder und Professor E. Valenta-Wien: Photographie; Privatdozent Fischer-Berlin: Hüttenfach; Professor Friedländer-Wien: Teer- und Farbenchemie, chemische Technologie der Spinnfasern; Prof. Haeussermann-Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe; Professor Herzfeld und Schrefeld-Berlin: Technologie der Kohlehydrate; Professor W. Küster-Tübingen: Physiologische Chemie; Dr. Lewkowitsch-London: Technologie der Fette und Erdöle; Prof. R. Meyer-Braunschweig: Teer und Farbenchemie (vertreten durch Professor Friedländer); Professor Morgen und Dr. Zielstorff-Hohenheim: Agrikulturchemie; Dr. Quincke-Leverkusen: Anorganisch-chemische Grossindustrie; Professor Werner und Dr. Pfeiffer-Zürich; Anorganische Chemie. — Der für uns hauptsächlich in Betracht kommende Teil über physikalische Chemie hat zum zweiten Male in kurzer Zeit seinen Bearbeiter wechseln müssen, dieses Mal, nachdem Bodländer nur an einem Jahrgange mitgearbeitet hatte. Wie für die ganze physikalische Chemie, so ist Bodländers Tod auch für das Jahrbuch sehr schmerzlich gewesen, wiewohl der neue Bearbeiter, Professor Coehn, der Aufgabe ebenfalls vollkommen gewachsen ist. H. D.

Meyers grosses Konversations-Lexikon. Ein Nachschlagewerk des allgemeinen Wissens. Sechste, gänzlich neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Mit mehr als 148000 Artikeln und Verweisungen auf über 18240 Seiten Text mit mehr als 11000 Abbildungen, Karten und Plänen im Text und auf über 1400 Illustrationstafeln (darunter etwa 190 Farbendrucktafeln und 300 selbständige Kartenbeilagen), sowie 130 Textbeilagen. 20 Bände in Halbleder gebunden zu je 10 Mk., in Prachtband zu je 12 Mk. Verlag des Bibliographischen Institutes, Leipzig und Wien.

Auch dieser elfte Band enthält wieder eine Reihe von Kapiteln, die dem Chemiker und Technologen wichtig sind, z. B. das Kapitel Kohle und Kohlenverbindungen, Kupfer und Kupferverbindungen, Kompressoren, Kondensatoren und viele organische Stoffe. Der Band enthält nicht weniger als 70 farbige, schwarze und Kartenbeilagen, darunter 21 neue. Abgesehen hiervon hat der Band eine grosse Anzahl von technischen Artikeln, wie Kochmaschinen, Krane, Kraftübertragung, Kuppelungen, Kurbeln, Kuvertmaschinen, Kleinbahnen, Kühlen u. s. w. Im übrigen werden Artikel wie Kriegskunst, Kriegsmaschinen, Kreuzer, Kunst, Kinderschutz, Kommunismus, Koloniales natürlich jeden Leser interessieren. Eine möglichst grosse Verbreitung des monumentalen Werkes kann der Industrie nur erwünscht sein, denn die Ausbreitung technischer Kenntnisse im Volke und das damit verbundene wachsende Verständnis für die Erfordernisse und Bedürfnisse der deutschen Technik ist mit die beste politische Unterstützung der Industrie. H. D.

Zur Klarstellung der Begriffe Masse, Gewicht, Schwere und Kraft. Von Olof Linders. 22 Seiten. Verlag von Jäh & Schunke, Leipzig. 1905. Preis 1 Mk.

Wir haben das grössere Werk des Verf., „Ueber die wichtigsten physikalischen Grössen", bereits diese Zeitschrift **10**, 446 eingehend besprochen. Das vorliegende ist ein Auszug aus einem speziellen Teile desselben. Verf. empfiehlt hier, die Bezeichnungen Gewicht und Masse als identische Begriffe zu nehmen und dafür Gewicht und Schwere zu unterscheiden. Als Kraft würde dann die Schwere der kg-Masse aufzufassen sein. Ref. möchte die Befolgung dieses Vorschlages nicht befürworten. Man ist glücklich jetzt soweit, dass auch in Laienkreisen die Klarheit über den Unterschied zwischen Gewicht und Masse sich allmählich einbürgert. Ref. sieht auch absolut keinen Vorteil darin, den Begriff des Gewichts anders zu fassen als bisher. H. D.

Qualitative Chemical Analysis Organic and Inorganic. Von F. Mollwo Perkin, Ph. D. Zweite Auflage. 303 Seiten. Mit 15 Abbildungen und einer Spektraltafel. Verlag von Longmans, Green and Co., New York und Bombay. 1905.

Wie im Titel die organische Chemie voran genannt ist, so ist ihr auch im Text ein breiterer Raum (fast die Hälfte) eingeräumt worden, im Gegensatz zu den meisten analytischen Lehrbüchern, die man sonst findet. Besonders willkommen werden sehr vielen Lesern die tabellarischen Anweisungen für einen Analysengang organischer Körper sein. 50 Seiten nehmen die Säuren ein, man sieht, dass auch diese ausführlicher behandelt sind, wie in den meisten analytischen Büchern. Im übrigen lässt sich nach der Lektüre die Brauchbarkeit eines solchen Buches natürlich nicht definitiv beurteilen, sondern nur die häufigere Benutzung kann einen Anhalt dafür geben. Die Dissociationstheorie, die Verf. vielfach zur Erklärung heranzieht, verleiht diesem Buche eine grössere Uebersichtlichkeit, als sie den analytischen Büchern älteren Stiles zuzugestehen ist. H. D.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über angewandte Elektrizitätslehre, elektrisches Nachrichten- und Signalwesen, im Auftrage und mit Unterstützung mehrerer elektrotechnischer Firmen herausgegeben von Dr. Karl Strecker. 18. Jahrgang, das Jahr 1904, 4. Heft, unter Mitwirkung von Borns, Breisig, Hartenheim, Martens, Perlewitz, Sprenger, Starck und Vollhardt, und 19. Jahrgang, das Jahr 1905, 1. Heft, unter Mitwirkung von Borns, Breisig, Giebe, Hartenheim, Haupt, Martens, Nairz, Nicolaus und Sprenger. Verlag von Julius Springer, Berlin. 1905. Preis 12 Mk. und 7 Mk.

Wir können uns begnügen, auf das Erscheinen dieser beiden Hefte hinzuweisen, und im übrigen auf unsere Besprechungen früherer Hefte zu verweisen, wo wir den Wert dieser Sammlung oft hervorgehoben haben. Die Elektrochemie ist von Borns bearbeitet worden. H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher Monographieen, Heft 9: Die tierischen Gifte. Von E. St. Faust. 248 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 6 Mk., geb. 6,80 Mk.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

Die Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt sandte uns eine Beschreibung ihrer neuen Excelsior-Coupellen, die einige Mängel der üblichen Knochenasche-Coupellen vermeiden.

Der Geschäftsbericht der Elektrischen Licht- und Kraftanlagen-A.-G. (1. Oktober 1904 bis 30. September 1905) teilt mit, dass der Reingewinn um 50% gegen das Vorjahr, auf über 1500000 Mk., gestiegen ist, davon 7% Dividende zu 1300000 Mk.

Die Württembergische Metallwarenfabrik sandte uns eine Preisliste über elektrisch silberplattierte Metallwaren.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Die Technische Hochschule verlieh dem Bergassessor a. D. Klemme für seine fördernde Tätigkeit auf dem Gebiet des Steinkohlenbaues die Würde eines Ehren-Dr. ing.

Berlin (Universität). Der a. o. Prof. der Chemie Dr. S. Gabriel wurde zum Geh. Regierungsrat ernannt.

Boston (Massachusetts Institut of Technology). Prof. Dr. W. D. Coolidge nahm eine Stellung in dem Laboratorium der General Electric Co. in Schenectady an. Yogoro Kato kehrt nach Tokio, Dr. W. Böttger nach Leipzig zurück. An die Stelle der Scheidenden treten Dr. W. C. Bray, Dr. G. W. Eastnan, Dr. G. M. Lewis und Dr. E. W. Washburn. (Chemiker-Zeitung.)

Danzig. Prof. Dr. J. Zenneck wurde nach Braunschweig berufen.

Halle. Der Präsident der Leopoldinischen Akademie der Naturforscher, Prof. Dr. K. Freiherr v. Fritsch, ist gestorben.

Heidelberg. Der Privatdozent Dr. E. Mohr (Chemie) erhielt den Titel Professor.

Jena. Die Universität erhielt zur Anschaffung von Instrumenten 20000 Mk. aus der Carl Zeiss-Stiftung.

Königsberg. Der Professor der Agrikulturchemie, Geheimrat Prof. Dr. H. Ritthausen, starb im Alter von 80 Jahren.

Leipzig. Der nach Amerika beurlaubte Privatdozent Dr. Böttger kehrt nach Leipzig zurück.

London (Kings College). Dr. H. A. Wilson wurde zum Professor der Physik ernannt.

Prag (Technische Hochschule). Dr. J. Milbaur habilitierte sich für analytische Chemie, Dr. O. Laxa für organische Chemie.

Tokio. Yogoro Kato übernimmt die Leitung des elektrochemischen Laboratoriums.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 26. Januar 1906. Nr. 4. (S. 49—76.)

DER ANODISCHE ANGRIFF DES EISENS DURCH VAGABUNDIERENDE STRÖME IM ERDREICH UND DIE PASSIVITÄT DES EISENS.

Von *F. Haber* und *F. Goldschmidt*.

(Aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

§ 1. Uebersicht der vorliegenden Verhältnisse und der gewonnenen technischen Ergebnisse [1]).

Das Auftreten vagabundierender Ströme und die durch sie bewirkte Zerstörung eiserner Rohrstränge in der Erde bildet seit 15 Jahren den Gegenstand der Aufmerksamkeit der Elektrotechniker, wie der Gas- und Wasserfachmänner [2]). Die eisernen Rohrnetze unserer Städte sind ein so wertvolles öffentliches Gut, dass das Maass ihrer Gefährdung durch die vagabundierenden Ströme zu bestimmen eine Aufgabe von grosser Wichtigkeit darstellt. Die einschlägigen Gesichtspunkte sind zum erheblichen Teile elektrochemischer Natur. Eine elektrochemische Behandlung des Gegenstandes ist aber bisher kaum unternommen worden. Der Gegenstand hängt von der theoretischen Seite so innig mit dem Rosten und der Passivität des Eisens zusammen, dass diese verwandten Erscheinungen mit in den Kreis unserer Versuche zu ziehen waren.

Vagabundierende Ströme entstehen dadurch, dass ein Teil des Betriebsstromes unserer Strassenbahnen statt durch die Schienen durch die Erde zur Centrale zurückfliesst. Bei hoher Leitfähigkeit und guter metallischer Verbindung der Schienen, trockener Beschaffenheit und Salzarmut des Bodens wird dieser Teil sehr klein. Im entgegengesetzten Fall kann er sehr gross werden. Strassenbahnen werden, von ganz vereinzelten Fällen abgesehen, allgemein mit Gleichstrom betrieben. Die vagabundierenden Ströme sind deshalb ebenfalls gleichgerichtet. Zufolge den periodischen Schwankungen, welche die Strombelastung der Strecke durch die wechselnde Zahl der gleichzeitig laufenden Wagen, deren Anhalten und Anfahren erfährt, pulsieren auch die vagabundierenden Ströme in ihrer Stärke. Während der Nachtstunden, in denen der Betrieb der Strassenbahn ruht, fliessen diese Ströme nicht. Da der Fahrdraht unserer Strassenbahnen positive Elektrizität führt, während die Schienen mit dem negativen Pol der Centrale verbunden sind, so fliesst die positive Elektrizität in den Schienen von den Aussenstrecken des Bahnnetzes in Richtung auf die Centrale. Die als Nebenleitung dienende Erde wird im gleichen Sinne durchflossen Liegen in der Erde eiserne Rohrstränge, so schalten sie sich als Mittelleiter in den Gang des Erdstromes, falls ihre Isolation nicht vollkommen ist. Der auf den Aussenstrecken in einen eisernen Rohrstrang eindringende positive Strom polarisiert das Eisen kathodisch, der in der Nähe der Centrale aus dem Rohrnetz austretende Strom polarisiert das Metall anodisch. In dem Gebiet der anodischen Polarisation werden die Angriffe beobachtet.

Die angegriffenen Stellen an gusseisernen Rohren erscheinen, mit dem blossen Auge betrachtet, wenig verändert, aber das Eisen ist dort in eine weiche, schneidbare Masse übergegangen, deren Zusammensetzung mehrfach, am genauesten im Jahre 1904 von Freund [1]), untersucht worden ist. Die bezügliche Untersuchung hat gelehrt, dass der anodische Angriff des vagabundierenden Stromes das Silicium und den Phosphor des Eisens zu Kieselsäure und Phosphorsäure oxydiert, die als Eisenoxydulsalze, gemengt mit Eisen- und Kohlenstoffpartikeln, unter Bewahrung der ursprünglichen Rohrform zurückbleiben, während die Hauptmasse des Eisens weggefressen wird.

Die Formbeständigkeit des anodisch angegriffenen Materials steht nicht ohne Analogie da. Die Bleianoden zeigen beim Bettsschen

1) Die in diesem Paragraphen erwähnten Versuche mit Coulombmetern, ferner Isolationsmessungen an geteerten Röhren, die hier nur gestreift sind, werden von Herrn Diplomingenieur Liese verfolgt, dessen bisherige Ergebnisse wir hier bereits teilweise mit verwenden. Herr Liese hat auch an einigen in den späteren Paragraphen beschriebenen quantitativen Versuchen mitgewirkt und arbeitet auch in dieser Richtung weiter.

2) Man unterrichtet sich über die in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen leicht durch die Referate im Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. (Man vergleiche das Generalregister für 1889—1903, S. 145.) Belehrend ist ferner das Ergebnis der Fragebogen der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern (Journ. f. Gasbel. und Wasservers. **1904**, 689). Wir verweisen ferner auf die zuzusammenfassende Darstellung von Michalke, Braunschweig 1904: Die vagabundierenden Ströme elektrischer Bahnen.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **1904**, 45. Man vergleiche die Analysen von Handy aus dem Bericht über die Zerstörungen an Röhren in Dayton, Ohio, in Eng. News, Oktober 1898, die uns in einer Broschüre: „Elektrolytische Zerstörung von Rohrleitungen durch Erdströme" begegnen, welche Johannes Olshausen 1899 als Manuskript bei R. Oldenbourg, München, hat drucken lassen; ferner Rinck, Z. f. angew. Chemie **17** (1904), 517, und Koch, ebenda 518.

Verfahren[1]) der Bleiraffination dieselbe Erscheinung in sehr ausgeprägter Art.

Wie schon H. Bunte[2]) betont hat, darf man von diesem Zerstörungsbilde da, wo es beim Aufgraben von Rohren gefunden wird, nicht mit irgendwelcher Sicherheit auf vagabundierende Ströme als Zerstörungsursache schliessen. Gleiche Veränderungen hat man schon vor 25 Jahren an gusseisernen Rohren beobachtet, als elektrische Strassenbahnen noch nicht bestanden, und man findet sie auch heute oft genug an Stellen, an denen ein vagabundierender Strom nicht nachzuweisen und nicht anzunehmen ist, falls die Rohre in ungünstig beschaffenem Boden liegen. Wir haben z. B. Proben solcher Rohre in Händen gehabt, die auf dem Karlsruher Gaswerk benutzt worden waren und dort in einem mit Koksschlacken und alter Gasreinigungsmasse gemengten Erdreich gelegen hatten, ohne vagabundierenden Strömen ausgesetzt zu sein. Dieselbe Erscheinung hat man übrigens, wie Hambuechen[3]) erwähnt, an alten, im Meer versunkenen Gusseisenkanonen, die herausgeholt wurden, aufgefunden. In diesem Falle ist eine äussere Stromzuführung offenbar ganz ausgeschlossen.

Es liegt nahe, die Gleichartigkeit der Veränderung beim chemischen Angriff und bei der Einwirkung vagabundierender Ströme durch eine innere Gleichartigkeit des Vorganges zu erklären. Wir kommen auf diesen Zusammenhang weiterhin zurück.

Der Standpunkt der Elektrotechniker gegenüber den Rohrzerstörungen durch vagabundierende Ströme kommt im wesentlichen darauf hinaus, dass man die Spannungsdifferenzen zwischen zugänglichen Teilen des Rohrnetzes (Hydranten u. s. w.) und den nächstgelegenen Schienenpunkten durch voltmetrische Messung feststellt und die Spannungsverteilung im Schienennetz ändert, wenn sich erhebliche positive Potentiale der Rohre gegen die Schienen in einzelnen Stadtgebieten zeigen. In Amerika folgt man noch vielfach dem Gebrauche, die Rohre in diesem Falle durch einen metallischen Leiter mit den Schienen zu verbinden. In Deutschland benutzt man isolierte Rückleitungskabel, welche die Strombelastung der Schienen und den Uebergang der Elektrizität in die Erde und von dort in die Rohrleitungen vermindern. Eine Erörterung der mannigfachen anderen elektrotechnischen Vorschläge, die man in der Fachliteratur findet, erscheint entbehrlich. Offenbar ist kein Mangel an Hilfsmitteln, mit denen man die positive Elektrizität, die aus bestimmten Stellen des Leitungsnetzes auszutreten strebt, durch metallische Ableitung unschädlich wegführen kann. Nur ist man um Kennzeichen verlegen, unter welchen Umständen und in welchem Umfange man diese Hilfsmittel anwenden muss. Denn wenn man nicht die äusserste Ausflucht wählt, auf die Schienen als Rückleitung ganz zu verzichten, so wird man immer Spannungsdifferenzen und Stromfluss in wechselndem Betrage zwischen einzelnen Punkten des Rohrnetzes und des Schienennetzes finden und vor die Frage gestellt sein, welche Gefahr dieser Stromfluss für die Rohrleitungen bedingt. Zur Beantwortung dieser Frage aber fehlen bisher notwendige Grundlagen. Denn es mangelt an Hilfsmitteln, um den Weg des Stromes und seine jeweilige Dichte im Erdreich zu verfolgen. Ohne Kenntnis dieser Daten aber kann man nicht beurteilen, wo und wieviel negative Elektrizität aus der Erde in das Rohrnetz einfliesst, während doch aller lokale Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme qualitativ und quantitativ von diesem Vorgang abhängt.

Diese messtechnischen Aufgaben lassen sich im Prinzip mit elektrochemischen Hilfsmitteln lösen. Man kann zunächst in einfacher Art unpolarisierbare Tastelektroden herrichten, die man an verschiedenen Stellen in das Erdreich stösst und aus deren Spannungsdifferenzen man die Richtung und Grösse des Spannungsgefälles, also den Weg des Stromes in der Erde, ermittelt. Wir werden im fünften Paragraphen die Anwendung dieses Verfahrens an praktischen Fällen erläutern[1]). Man ist versucht, aus dem mit Wechselstrom und Telephon leicht messbaren Widerstand zwischen solchen unpolarisierbaren Tastelektroden im Zusammenhang mit der Spannungsdifferenz, welche sie aufweisen, einen Schluss auf die Stromstärke zu machen, welche zwischen ihnen in der Erde herrscht. Dieses Verfahren wäre richtig, wenn es sich um die Bestimmung eines Stromes handelte, der durch die eine Tastelektrode eintritt, durch die andere ausfliesst. Ueber die Stärke eines vagabun-

---

1) Diese Zeitschr. **1903**, 391. Diese Erscheinung wird übrigens durch relativ kleine Zusammensetzungsänderungen der Anode leicht aufgehoben, indem diese den Anodenrückstand seines Halts berauben. Dies tritt beim Blei, wie beim Eisen ein. Deshalb findet man z. B. bei Schmiedeeisen die Erscheinung oft nicht.

2) Siehe Freund l. c. Man vergleiche den Bericht von Rudolph nebst Diskussion bei der XIX. Jahresversammlung des Baltischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern im Journ. f. Gasbel. und Wasservers. **1892**.

3) The Electrochemist and Metallurgist **1**, 73 (1901).

1) Seit langem bin ich in Vorlesungen und gelegentlichen persönlichen Erörterungen mit Elektrotechnikern für die Verwendung unpolarisierbarer Tastelektroden, und zwar aus Zink in Zinksulfat eingetreten. Anklang habe ich damit nur bei einem Schüler unserer Hochschule, Herrn Fritz Lubberger, gefunden, der bei Gelegenheit anderer Untersuchungen über die vagabundierenden Ströme mit Elektroden nach diesem Prinzip einige beiläufige Messungen an ziemlich ungünstiger Stelle vorgenommen hat (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **1901**, 531). F. Haber.

dierenden Stromes aber gewinnt man damit keinen Anhalt. Aber man kann ein anderes Verfahren einschlagen. Man kann nämlich an Stellen, an denen man nach dem Ergebnis von Spannungsmessungen oder auf Grund anderer Daten einen stärkeren Erdstrom vermutet, ein Coulombmeter einsenken, welches die Strombahnen in der Erde nicht deformiert. Die Deformation ist aus zwei Gründen zu befürchten: einmal vermag der Eintritt einer Polarisation an den Coulombmeterplatten den Strom von diesen abzudrängen, anderseits vermag ihn der grössere oder geringere Widerstand des Coulombmeters, verglichen mit dem Widerstand des vom Coulombmeter verdrängten Erdreiches, vom Coulombmeter abzulenken oder hineinzuziehen. Von diesen beiden Quellen der Störung ist diejenige durch Polarisation die erheblichere. Denn da das Spannungsgefälle der vagabundierenden Ströme im Erdreich pro Decimeter Stromweg stets sehr klein ist (allenfalls Centivolt), so sind bereits kleine Gegenkräfte, welche durch Polarisation entstehen, sehr störend. Man vermeidet sie, wenn nicht ganz, so doch genügend, indem man beide Coulombmeterplatten mit gesättigten Lösungen passender Salze umgibt und für einen Ueberschuss festen Salzes sorgt. Den zweiten Einfluss vermeidet man, indem man das Coulombmeter so einrichtet, dass der Widerstand des verdrängten Erdreiches selber gering ist. Eine solche Konstruktion zeigt Fig. 15. Man erkennt zwei blanke Metallplatten[1]), die in metallischem Kontakt aneinander anliegen und aussen mit der Paste eines Salzes desselben Metalles bedeckt sind. Ein vorgreifender Rahmen ist mit Erde vollgestrichen. Das Coulombmeter ist so einzugraben, dass die Richtung des Spannungsgefälles möglichst senkrecht auf die Coulombmeterplatten trifft. Diese Richtung ist zuvor durch Versuche mit den Tastelektroden zu ermitteln.

Trennt man bei der beschriebenen Konstruktion die Platten durch ein Glimmerblatt und versieht beide mit einer isolierten Drahtableitung, so kann man einen Strommesser (Milliampèremeter von recht kleinem Widerstand) zwischen diese Drähte schalten und an ihm die Erdstromstärke direkt ablesen.

Die Benutzung der Erdcoulombmeter im Erdreich städtischer Strassen steht noch aus. Wir haben vor dem Eingehen auf diese Aufgabe eine elektrochemische Vorfrage in Angriff genommen. Zum Verständnis derselben wollen wir annehmen, dass wir mit Hilfe der Tastelektroden und der Erdcoulombmeter die täglich an bestimmten Stellen in die Flächeneinheit des Rohres einfliessende Menge negativer Elektrizität auf ihrem Wege im Boden verfolgt und quantitativ bestimmt hätten. Wir werden dann über die Grösse des Angriffes, welcher zu gewärtigen ist, noch nichts auszusagen vermögen, solange wir nicht wissen, ob das Eisen in dem gegebenen Erdreich gegenüber einem anodisch polarisierenden vagabundierenden Strome aktiv (zerstörbar) oder passiv (widerstandsfähig) ist. Die Frage nach dem aktiven oder passiven Zustande des Eisens ist also eine unerlässliche Vorfrage. Hinsichtlich der Angreifbarkeit des Eisens in der Erde herrschen sehr wenig geklärte Vorstellungen in den beteiligten elektrotechnischen Fachkreisen. Das Faradaysche Gesetz verlangt, dass für jede Ampèrestunde positiver Elektrizität, die von dem Rohr ins Erdreich fliesst, $(1-x)$ 1,042 g Eisen durch

Fig. 15.

Oxydation zerstört und $x \cdot 0{,}298$ g Sauerstoffgas entwickelt werden. Dabei ist x auf alle Fälle ein echter Bruch, dessen Grenzwerte 1 und 0 dem vollkommen passiven und vollkommen aktiven Zustand entsprechen. Mittelwerte sind relativ selten, meist beobachtet man für x Werte, die nahe an eins oder an Null liegen.

Nehmen wir an, dass das Eisen vollkommen passiv ist, so wird eine beliebige (positive) Elektrizitätsmenge von dem Rohr ins Erdreich übertreten können, ohne es zu verändern. Da der entstehende Sauerstoff sich im Boden verteilt und der Beobachtung entgeht, so versteht sich leicht, dass der Eindruck entstehen kann, als wenn der Boden eine metallische Leitfähigkeit besässe. Diesen Eindruck haben Claude[1]) und Thormann[2]) ausgesprochen. Larsen[3]) hat

1) Herr Liese hat ausgedehnte Versuche mit Kupferplatten und mit Silberplatten gemacht, über die später berichtet wird.

1) Eclair. electr. **1900**, 141.

2) Schweiz. Bauzeitung, 28. November 1903, Untersuchungen über vagabundierende Ströme auf den Strassenbahnen in Genf.

3) Elektrotechn. Zeitschr. **1902**, 841.

8*

die Vorstellung von einem metallischen Leitvermögen des Bodens zu entkräften gemeint, indem er nachwies, dass technisches Eisen in einem willkürlich gewählten, eventuell mit Kochsalz getränkten Boden (bei Laboratoriumsversuchen) sich vollkommen aktiv zeigte. Aber wenn es auch für den Elektrochemiker von Haus aus deutlich ist, dass der Boden als eine Paste aufzufassen ist, die aus nicht leitender Trockensubstanz, eingebettet in elektrolytisch leitendes Grund- und Oberflächenwasser, besteht und schlechterdings nur ein elektrolytisches Leitvermögen haben kann[1]), so ist doch ebenso einleuchtend, dass der Larsensche Beweis für die Aktivität des anodisch polarisierten Eisens im Boden keine allgemeine Bedeutung hat. Die Aktivität und Passivität des Eisens hängen vom Elektrolyten ab. Bleiben wir im Erfahrungskreise des Elektrotechnikers, so bieten sich in den elektrolytischen Anlass-, bezw. Ballastwiderständen und mehr noch in einigen Apparaten für technische Wasserzersetzungen Beispiele für passives Verhalten des Eisens. In diesen Apparaten werden Lösungen der ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit Eisenelektroden zersetzt, ohne dass die Eisenanode, sei sie aus Gusseisen oder Schmiedeeisen, in beträchtlicher Weise zerstört würde. Wenn sich unsere Eisenrohre in der Erde gegen vagabundierende Ströme verhielten wie die Eisenelektroden dieser Apparate gegen den ungemein viel stärkeren Gebrauchsstrom, so wäre jede Besorgnis wegen der Rohrkorrosionen überflüssig. Nichts liegt von diesem Standpunkt aus näher, als die Vorstellung, dass es aktivierende und passivierende Böden geben wird, wie es aktivierende und passivierende Lösungen gibt, und wer möchte nicht von Haus aus geneigt sein, vorauszusetzen, dass alkalische Böden das Eisen passiv machen und damit Angriffe so gut wie ganz ausschliessen werden, während saure Böden entsprechend der Angreifbarkeit des Eisens in sauren Lösungen Aktivität und Angriff bedingen?

Zu derselben Anschauung führt eine andere Ueberlegung, welche den Vorgang des Rostens mit dem des Eisenangriffes durch einen vagabundierenden Strom verknüpft. Das Rosten ist ein sogen. Autoxydationsvorgang und kann als solcher nach der von Haber[2]) vor einigen Jahren entwickelten Vorstellung in einem Primärelement ablaufend, gedacht werden, dessen eine Elektrode Sauerstoff, dessen andere Eisen ist[3]).

O_2 ⟵ Elektrolyt ⟵ *Fe*

Denken wir dies Element im Zustande des chemischen Kurzschlusses, so haben wir die gewöhnliche Rostung. Denken wir anderseits die Sauerstoffelektrode stofflich durch einen beliebigen indifferenten Pol und in ihrem elektromotorischen Wirken durch eine äussere Stromquelle ersetzt, so haben wir den Fall des Eisenangriffes durch einen vagabundierenden Strom, der mit positiver Stromrichtung vom Eisen zum Erdreich übertritt. Der chemische Angriff des Eisens durch Rostung und der anodische Angriff durch einen Strom sind also dem Wesen nach gleich. Nun ist aber wohlbekannt, dass die alkalische Reaktion des Elektrolyten dem Eisen Widerstandsfähigkeit gegen Rostung verleiht. Wir werden darum diese Widerstandsfähigkeit auch gegen anodische Wirkung vagabundierender Ströme bei alkalischer Bodenbeschaffenheit erwarten.

Die innere Gleichartigkeit des Rostungsvorganges mit dem Vorgang des anodischen Angriffes erlaubt uns aber die weitere Folgerung, dass jene Einflüsse, welche die Sauerstoffempfindlichkeit des Eisens in Alkalilösungen erhöhen, auch die anodische Angreifbarkeit des Eisens vermehren werden. Nun wissen wir, dank Mugdans[1]) Versuchen, die Salze in rostungfördernde, indifferente und rostunghemmende einzuteilen. Am stärksten rostfördernd sind von den im Erdreich in Frage kommenden Stoffen die Chloride, die bei genügender Konzentration den Rostschutz durch alkalische Reaktion geradezu aufheben. Wesentlich indifferent, doch immerhin noch schwach fördernd, sind die Sulfate, rostunghemmend wirken die Nitrate. Dies sind aus der grossen Zahl der untersuchten Salze diejenigen, die unter den natürlichen Verhältnissen im Erdreich neben den alkalisch reagierenden Karbonaten in Frage kommen, wenn wir von einer Gruppe absehen, die bei den Untersuchungen über Aktivität und Passivität des Eisens keine grössere Beachtung gefunden hat, für die Verhältnisse im Erdreich aber die grösste Bedeutung besitzt: dies ist die Gruppe der Bikarbonate.

In kohlensäurereichem Wasser rostet Eisen bei Zutritt von Sauerstoff rasch. Diese Erfahrung macht man ebenso bei gewöhnlichem Gebrauchswasser, wie bei destilliertem Wasser.

---

1) Dass Koks und andere metallisch leitende Stoffe im Boden vorkommen, ist eine seltene Zufälligkeit.

2) Diese Zeitschr. 7, 441 u. 466 (1901).

3) Der Regel nach findet man die elementarere Vorstellung, dass das Rosten auf der Betätigung eines Elementes:

Graphit ⟵ Elektrolyt ⟵ Eisen

beruht, welche zwischen den Graphitteilchen und den Eisenteilchen Lokalströme erzeugt. Nach dieser Vorstellung müsste offenbar Eisen auch in sauerstofffreiem Wasser rosten. Das Wesentliche an der Sache, nämlich die Sauerstoffwirkung, kommt dabei nicht zum Ausdruck. Sobald man diese ins Auge fasst, sieht man, dass die Mitwirkung des Graphits als Kathode des Lokalelementes zwar möglich, aber nicht notwendig ist.

1) Diese Zeitschr. 9, 442 (1903).

Neben der gebundenen Salzsäure (elektrochemisch gesprochen, dem Chlorion) wird man danach die freie Kohlensäure in der Sickerflüssigkeit des Bodens als eine Gefahr für das Eisen ansehen. Von beiden lässt sich erwarten, dass sie die Passivität des Metalles beseitigen und seiner Zerstörung durch vagabundierende Ströme die Wege ebnen, wenn sie in genügender Menge zugegen sind.

An der Hand dieser Betrachtung musste es zunächst notwendig erscheinen, die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher ein Gehalt an freier Kohlensäure oder gebundener Salzsäure im Boden steigen darf, ehe das Eisen aktiv und demnach bei anodischer Polarisation stark angegriffen wird. Die Kenntnis dieser Grenze würde die elektrotechnisch wichtige Scheidung der Böden in gefährliche und ungefährliche erlauben.

Der Gedanke, dass das Eisen sich passiv verhalten könnte, ist uns in der Erdstromliteratur nicht begegnet. Um so häufiger ist eine andere elektrochemische Vorstellung, die in diesem Zusammenhange sehr viel unfruchtbarer ist, ventiliert worden, nämlich die Frage nach der Minimalspannung, deren es bedarf, um zwischen zwei Eisenelektroden im Erdreich einen Strom zu stande zu bringen, der die Anode elektrolytisch angreift. Aus weit zurückliegenden Zeiten hat sich lange mit bemerkenswerter Ausdauer die Vorstellung erhalten, dass dazu 1,5 Volt erforderlich seien. Offenbar liegt hier der einer vergangenen wissenschaftlichen Epoche angehörige Gedanke zu Grunde, dass die Vorbedingung des Angriffs eine Wasserzersetzung sei, und dass die Wasserzersetzung eine Spannung von 1,5 Volt erfordere. Das eine ist bekanntlich so unrichtig wie das andere. Demgemäss hat man auch schon vor Jahren beobachtet, dass die Anode mit kleineren Spannungen als 1,5 Volt im System Eisen — Boden — — Eisen angreifbar ist. Man hat dann statt 1,5 Volt die kleineren Werte von 1,0 Volt und später von 0,3 Volt angenommen, ohne dafür mehr als gewisse praktische Erfahrungen ins Feld führen zu können.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man leicht, dass man hier mit dem Begriff der Zersetzungsspannung nicht weiter kommt Theoretisch stellt die Zersetzungsspannung jenen Wert der zwischen zwei Elektroden angewandten Potentialdifferenz dar, bei welchem fortlaufende Elektrolyse an die Stelle einer bei kleineren Spannungen bestehenden Polarisation der Elektroden tritt. Beobachtet man, bei langsam von Null wachsenden Spannungen (E) zwischen den Elektroden, die Stromstärken (J), so kennzeichnet sich der Zersetzungspunkt dadurch, dass der Differentialquotient dJ/dE bei Ueberschreitung des Zersetzungspunktes einen viel grösseren Wert annimmt. In dem System Eisen — Erdreich — Eisen wird nun fortlaufende Elektrolyse möglich sein, wenn an der Kathode fortlaufend Wasserstoff abgeschieden, an der Anode fortlaufend entweder Sauerstoff entbunden oder Eisen gelöst wird. Ob der eine oder andere anodische Vorgang eintritt, wird vom passiven oder aktiven Zustand des Eisens abhängen. Nun wird offenbar jener Wert der Spannung gesucht, unterhalb dessen das Eisen nicht anodisch gelöst oder, allgemeiner ausgedrückt, zerstört wird. Am passiven Eisen wirkt keine Spannung lösend oder zerstörend. Der Uebergang passiven Eisens in aktives hängt unter den Bodenverhältnissen nicht von der Spannung, sondern, wie wir später zeigen, von Stromdichte und Diffusion ab und kann darum bei sehr verschiedenen Spannungen erfolgen. Am aktiven Eisen aber genügt für die fortlaufende Elektrolyse unter anodischem Angriff des Eisens diejenige Spannung, bei welcher der Wasserstoff an der Kathode fortlaufend weggeschafft wird. Wenn nun vorauszusetzen wäre, dass in dem System Rohr — Erdreich — Schiene eine Wegschaffung des Wasserstoffs durch Gasblasenbildung erfolgen müsste, so liesse sich vielleicht, wenn auch mit mancherlei Kautelen, zu denen die unbestimmte Wasserstoff-Ionenkonzentration an der Kathode und die unscharf bestimmten Werte des Potentials Rohr — Erdreich nötigen — die Behauptung begründen, dass die Spannungsdifferenz Rohr — Schiene einen mehrere Zehntel Volt betragenden Schwellenwert überschreiten muss, ehe fortlaufender Angriff des Rohres erfolgt. Aber die Schiene taucht in lufthaltiges Erdreich und wird vom Sauerstoff depolarisiert. Damit entfällt jede theoretische Begründung der Vorstellung, dass es in dem System Rohr — Erdreich — Schiene von Null verschiedene Zersetzungsspannungen gäbe[1]).

Wir wollen diese Betrachtung über die Zersetzungsspannung nicht schliessen, ohne im Hinblick auf das besondere praktische Interesse des Gegenstandes eine Bemerkung hinzuzufügen.

Wenn wir auch für gewiss ansehen, dass kein von Null verschiedener Schwellenwert der Angriffsspannung Rohr — Schiene existiert, so halten wir doch die praktische Vorstellung von der Ungefährlichkeit der kleinen Spannungen für vollkommen zutreffend. Ihre Begründung suchen wir indessen weder in einem metallischen Leitvermögen des Bodens noch in dem Bestehen eines erheblichen Schwellenwertes der Angriffsspannungen, sondern in der geringen elektrolytischen Leitfähigkeit des Erdreichs und dem hohen Wert des elektrochemischen Aequivalents.

---

1) Lubberger (l. c.) hat bei einem nicht ganz deutlich erläuterten Versuch am Rohrnetz den Differentialquotienten dJ/dE bei Strömen von 0,001 bis 1,5 Amp. unveränderlich gefunden.

Wenn nämlich am aktiven Eisen jede Ampèrestunde, die aus dem Metall in das Erdreich übertritt, rund 1,1 g Eisen zerstört, so wird, wie eine einfache Rechnung lehrt, bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. auf den Quadratmeter (bei einem Litergewicht des Eisens von 7,5 kg) eine Schicht von 0,13 mm Dicke binnen eines Jahres weggefressen werden. Eine Stromdichte von einigen Hundertstel Amp/qm kann also mehrere Jahre lang Tag und Nacht fliessen, ohne dass eine anodisch getroffene Platte von 1 qm Fläche eine nennenswerte Zerstörung zeigt. Denken wir uns über diesem Quadratmeter als Grundfläche eine Erdsäule von gleichem Querschnitt aufgebaut, welche 1,5 m hoch ist und 200 Ohm Widerstand hat, so würden wir auf diese Erdsäule eine Gegenelektrode von 1 qm legen und zwischen beiden Platten eine Spannungsdifferenz von 1 Volt unterhalten können, ohne einen erheblichen Angriff der anodischen Grundplatte binnen Dezennien gewärtigen zu müssen. Denn die Stromdichte wird nur 0,005 Amp/qm betragen und demgemäss wird rechnerisch erst in 160 Jahren die Abfressung von 1 mm von der Anodenplatte erfolgen Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Angriff vollkommen gleichmässig erfolgt. Diese Voraussetzung ist nicht ganz erfüllt. Wir kommen alsbald darauf näher zurück. Aber sie braucht nur ganz annähernd erfüllt zu sein, damit die Spannungen unter 1 Volt dort belanglos erscheinen, wo die Annahmen über die Widerstandsgrössen annähernd den praktischen Verhältnissen entsprechen. Dies wird aber, wie wir in folgendem begründen, häufiger der Fall sein, als man im ersten Augenblicke vermutet.

Wir wollen uns als Ausgangsfläche des Stromes ein 1 qm grosses Stück der Rohrfläche denken, indem wir von dem Rohrumfang jenes Drittel als wirksam ansehen, welches den Schienen am nächsten zugekehrt ist; weiter wollen wir einen Erdblock von rund 1 qm Querschnitt darüber gebaut denken, dessen Ende ein rund 1 qm grosses Blech bildet, das in der Schienenlängsrichtung an der Schienenunterkante horizontal liegt und an Stelle der beiden einzelnen Schienen als Stromaustrittsstelle fungieren möge. Der Erdblock wird ungefähr 1,5 m Länge haben, entsprechend dem üblichen Abstand zwischen Schienen und Rohr. Das Leitvermögen eines solchen Blockes berechnen wir mit Hilfe der Kohlrausch-Holbornschen Regel, dass der $0{,}75 \cdot 10^6$. Teil des in Milligrammen ausgedrückten Salzgehaltes im Liter sehr verdünnter Lösungen gleich deren spezifischer Leitfähigkeit (Leitfähigkeit des Kubikcentimeterwürfels in der Nähe von 18° C.) ist. Wir nehmen den Gehalt der Sickerflüssigkeit des Bodens an gelösten Stoffen zu dem ziemlich hohen Werte von 400 mg pro Liter an und erhalten damit für das spezifische Leitvermögen dieser Flüssigkeit $533 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm. Wir schätzen weiter die auf den Liter des Bodens vorhandene Menge leitenden Sickerwassers zu 150 ccm; dann ergibt sich für das Leitvermögen des Bodens der Wert $80 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm (pro Kubikcentimeterwürfel bei etwa 18° C.). Die Leitfähigkeit des Kubikmeterwürfels wird dann gleich $80 \cdot 10^{-4}$ rec. Ohm und der Widerstand einer Bodensäule von 1,5 m Länge und 1 qm Querschnitt 187 Ohm sein, was unserer früheren Annahme nahe entspricht[1]). Wir wollen anführen, dass wir gelegentlich den Widerstand einer Kiste bestimmt haben, die mit gesiebtem Sande gefüllt war. Der Sand war mit 0,2 prozentiger Glaubersalzlösung so gründlich durchfeuchtet, dass er davon triefte. Die Kiste war 2,5 m lang und 1 m breit. An den Schmalseiten waren 1 qm grosse Eisenbleche eingesetzt. Ihr Widerstand betrug (mit Telephon und Wechselstrom bestimmt) 190 Ohm.

Bedenklich erscheint bei der vorstehenden Darlegung vornehmlich die Annahme, dass der Stromübergang von den Schienen zum Rohr in einen Erdcylinder von 1 qm Querschnitt zusammengezogen gedacht werden darf. Eine ganz abweichende Vorstellung ist der elektrotechnischen Denkweise viel näher liegend. Erfahrungsgemäss treten die Rohrzerstörungen lokalisiert auf kleine Flecke des Rohres auf, die von Talergrösse bis zu einigen Quadratdecimetern variieren. Damit bietet sich leicht die Vorstellung, dass es sich bei diesem elektrolytischen Angriff um einen Stromübergang handelt, bei welchem die kleine Anfressungsstelle die eine, die rechnerisch als unendlich lang auffassbaren Schienen der andere Pol und die zwischen Rohrnetz und Schiene befindliche Erdschicht, welche sich horizontal ins Unendliche erstreckt, der Elektrolyt ist. Nach den Gesetzen der Stromausbreitung ist dieser Fall rechnerisch behandelbar. Die Lösung führt auf grosse Stromdichten an der Angriffsstelle trotz hoher Erdwiderstände. Diese Vorstellung kann aber nur richtig sein, wenn die Stromlinien einem geringeren Widerstand auf dem Wege von einem weit seitab gelegenen Schienenpunkt durch das Erdreich zur Anfressungsstelle begegnen, als wenn sie von jenem Schienenpunkt direkt abwärts zu der nächst benachbarten Rohrstelle strebten. Damit dies zutrifft, muss das Rohr überall, ausser an der Angriffsstelle, gegen den Boden isoliert sein. Eine solche Isolation wird in dem Teeranstrich desselben gesehen. Es wurde nun der Isolationswiderstand dieses Teeranstrichs an ganz frisch

---

1) Wir vernachlässigen hier die Verlängerung der Strombahnen durch die festen Partikeln, welche der Strom umgehen muss, weil sie den Widerstand lediglich erhöhen und darum unsere Ueberlegungen unterstützen kann (vergl. Jahresber. über Agrikulturchemie, III. Folge, I [1898], 605).

geteerten Rohren, an solchen, die einige Zeit auf dem Hofe des Karlsruher Gaswerks gelegen hatten und als völlig geeignet für sofortige Verlegung bezeichnet wurden, und auch an Rohren gemessen, die eine Reihe von Jahren in der Erde gelegen hatten. Es lässt sich das gut ausführen, indem man zunächst eine Flüssigkeitssäule über einem kleinen, blank gemachten Fleck der Rohroberfläche aufrichtet, eine Elektrode in die Flüssigkeit hängt und den Widerstand nach der Kohlrauschschen Methode mit Wechselstrom und Telephon ermittelt. Reproduziert man dann die Aufstellung auf geteerten Rohrstellen, so stellt der Widerstandsunterschied den Isolationswiderstand des Teerüberzuges auf dem der Messung unterworfenen Rohrflächenstück dar.

Es wurden an gebrauchsfertigen und gebrauchten Röhren übereinstimmend Isolationswiderstände von etwa 0,03 Ohm pro Quadratmeter gefunden, die gegenüber den Erdwiderständen gar nicht in Frage kommen. Nur an ganz frischen Rohren ist der Wert etwas höher. Der Teerüberzug ist offenbar, wenn er nicht ganz frisch ist, an unzähligen Stellen rissig, so dass das Eisen dort blank liegt. Zu derselben Auffassung führt die Betrachtung der Rostnarben an einem Rohr, das nach dem Teeren eine Reihe von Jahren im Freien zu liegen gekommen ist. Damit ergibt sich der Schluss, dass dort, wo Rohr und Schiene parallel die Strassen entlang laufen, bei gleichbleibendem Wert der Spannungsdifferenz Rohr — Schiene längs der Strasse die Stromlinien im wesentlichen in derselben zur Schienenrichtung senkrechten Vertikalebene in das Rohr eintreten werden, in der sie aus der Schiene austreten. Eine Ausbreitung der Stromlinien wird also nur noch innerhalb dieser Vertikalebene nach den Seiten hin von Belang sein. In dieser Richtung wird sie durch die Grundmauern der Häuser an beiden Strassenfronten beschränkt, hinter denen sich die isolierenden Lufträume der Keller befinden. Der Abstand der gegenüberliegenden Strassenmauern ist nun freilich so gross, dass eine erhebliche Widerstandsverminderung durch Ausbreitung der Stromlinien nach dieser Richtung stattfindet, die wir bei unserer früheren Rechnung nicht berücksichtigt haben. Wenn unsere Vorstellung der Zusammendrängung der Stromlinien in eine schmale Erdsäule aber auch aus diesem Grunde zu niedrige Werte der Stromdichte an der Anode ergibt, so sind anderseits mehrere Umstände anzuführen, die im gegenteiligen Sinne wirken und diesen Fehler kompensieren. In erster Linie geht ein mit der Stromdichte wachsender Spannungsbetrag dadurch für die Ueberwindung des Erdwiderstandes verloren, dass sich Rohr und Schiene polarisieren. Vom Rohr weisen wir dies in § 4 zahlenmässig nach, von der Schiene ist es aus Gründen der Analogie anzunehmen [1]). Der Einspruch, den wir früher gegen die Vorstellung einer von Null verschiedenen Angriffsspannung getan haben, schliesst Polarisation der Elektroden nicht aus. Erfährt doch das System Silber — sehr verdünnte Silberlösung — Silber und ähnliche Anordungen, deren Zersetzungsspannung Null ist, leicht erhebliche Polarisationen. Ferner ist bei unserer Rechnung die Fläche beider Elektroden so angenommen, dass gegenüber den wirklichen Verhältnissen zu hohe Anfressungen sich berechnen. Bei dem Rohr haben wir nur ein Drittel des Umfanges als wirksam angenommen, während sich bei erheblicher seitlicher Ausbreitung der ganze Umfang an der Stromabgabe beteiligt. Für die Schienen aber haben wir eine Platte gedacht, welche breiter als die Schienenbasis ist und darum weniger Uebergangswiderstand bietet. Schliesslich wird, wenn auch nicht notwendig, so doch praktisch sehr häufig in Betracht kommen, dass ein Teil der Stromlinien, welche sich senkrecht zur Längsrichtung der Strassen ausbreiten, durch einen anderen Rohrstrang aufgenommen wird, der in grösserer Entfernung von den Schienen im Strassenzuge verläuft. Ein solcher Rohrstrang war z. B. an der in § 5 beschriebenen ersten Messstelle durch die Gasleitung gegeben [2]).

Die auf Grund unserer Näherungsannahme berechneten Werte werden also in der Grössenordnung wohl richtig sein. Im übrigen sind diese Ueberlegungen vielleicht darum von Nutzen, weil sie lehren, dass ein Schutz der Rohre durch isolierende Einpackungen die Gefahr des raschen Angriffs erhöht, wenn er nicht sehr vollkommen durchgeführt wird. Denn wenn man die Ströme auf vereinzelte, schlecht verpackte Stellen konzentriert, so wird man die gefürchteten raschen Zerfressungen dort geradezu hervorrufen.

Bei der mitgeteilten Betrachtung ist vorausgesetzt, dass das Rohr in seiner ganzen Ausdehnung aktiv ist. Eine wesentlich andere Sachlage wäre gegeben, wenn auf einer grossen, im übrigen passiven Rohrstrecke ein einzelnes aktives Fleckchen aufträte. An den passiven Stellen kann der Strom nicht austreten, ohne die sehr erhebliche Gegenkraft der anodischen Sauerstoffpolarisation zu überwinden. An der aktiven Stelle besteht eine so grosse Gegenkraft nicht

1) Man sehe auch Larsens früher angezogene Versuche über Rohrangriffe.

2) Zu diesen Gesichtspunkten kann noch ein weiterer gefügt werden, auf den die Zahlen des § 5 führen. Es erscheint nämlich wahrscheinlich, dass die unter der Schienenbasis gelegene Schotterschicht relativ sehr schlecht leitet, so dass dort mehr Spannung verbraucht wird, als der Schichtdicke entspricht.

entfernt. In diesem Falle würden sich die Verhältnisse in der Tat so gestalten, dass der aktive Fleck die Stromlinien aus einem sehr grossen Erdgebiet zusammenzöge und es würde ein rascher Lochfrass an der aktiven Stelle trotz der hohen Erdwiderstände eintreten. Man kann ein solches passives Verhalten des Eisens leicht mit Hilfe unserer Tastelektroden erkennen, indem man eine derselben dicht am Rohr einsetzt und die Grösse der Spannungsdifferenz Rohr—Tastelektrode zur Zeit des Strassenbahnbetriebes und zur Zeit der Nachtruhe misst. Der Unterschied der Tag- und Nachtwerte, der am aktiven Rohr relativ klein ist, muss am passiven Eisen sehr viel grösser sein. Aktive Flecke auf passivem Eisen lassen sich, wie in einem folgenden Paragraphen gezeigt wird, bei Laboratoriumsversuchen in der Tat erzeugen. Sie treten auch, wie Mugdan (l. c.) gezeigt hat, beim Rosten des Eisens in unvollkommen passivierenden Lösungen auf und bedingen dabei Lochfrass. (Wir kommen darauf am Ende dieses Paragraphen noch einmal zurück.) Wir haben aber bisher solche passiven Rohrstrecken in der Erde nicht angetroffen und wir halten diese Möglichkeit vorläufig nicht für sehr wichtig. Sieht man von ihr ab, so wird man durch die früheren Betrachtungen zu der Vorstellung gedrängt, dass die beobachteten Anfressungen in dem Vorhandensein eines Stromweges von ungewöhnlich hohen Leitfähigkeit zwischen den Schienen und der betreffenden Rohrstelle begründet sind. Wenn z. B. im Winter Kochsalz auf die Schienen gestreut wird und aus schmelzendem Schnee und Salz eine konzentrierte Kochsalzlösung entsteht, so kann der Zufall wollen, dass ein Sickerfaden starker Salzlösung zum Rohr hinab gelangt und einen solchen Stromweg herstellt, dessen Leitvermögen viele hundert Male besser ist als das des ursprünglichen Bodens. Die sonst in Dezennien übergehenden Elektrizitätsmengen werden dann in Wochen von der Schiene zum Rohre fliessen. Auf diese besondere Gefahrenursache hat auch Teichmüller[1]) in seinem Bericht über das Ergebnis der Fragebogen der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Hand der gesammelten Angaben aus der Praxis hingewiesen.

Wir wollen schliesslich noch bemerken, dass der anodische Angriff bei einem vergleichsweise so unreinen und unhomogenen Material, wie es das technische Gusseisen ist, nach der Erfahrung in elektrometallurgischen Betrieben niemals gleichförmig geschieht. Wir haben deshalb schon früher betont, dass unsere Vorstellung von der gleichmässigen Dichte des Stromes an den Rohren nur eine Näherungsannahme darstellen soll. So grosse Anfressungsunregelmässigkeiten wie sie die Rohre zeigen, die Lochfrass an einzelnen Stellen des sonst ganz unbeschädigt erscheinenden Rohres erkennen lassen, werden aber durch diese natürlichen Unregelmässigkeiten des anodischen Angriffs schlechterdings nicht erklärt. Zu beachten ist die Möglichkeit, dass nach erfolgtem Angriff die Leitfähigkeit des Bodens in der Umgebung der Anfressungsstelle durch die Anfressungsprodukte (Eisensalze) lokal weiter wächst, wenn nicht der zutretende Sauerstoff der Grundluft oder andere Fällungsmittel (Schwefelammonium in manchen städtischen Böden) das Eisen fällen. Ferner kann wohl an einer angegriffenen, von der Gusshaut entblössten Stelle die gewöhnliche Rostung im Boden unter Umständen die weitere Zerstörung bedingen.

Wir haben diese Betrachtung, die noch durch Versuche mit dem Erdcoulombmeter näher zu prüfen ist, hier eingeschoben, um zu vermeiden, dass unsere Bedenken gegen die Aufstellung eines theoretischen Schwellenwertes der Angriffsspannung zwischen Rohr und Schienen in den beteiligten Kreisen die Besorgnis erweckt, dass auch kleine Spannungen in absehbarer Zeit grosse Zerstörungen bewirken möchten.

Wir kehren nun zu der Frage nach dem aktiven oder passiven Verhalten des Eisens im Erdreich zurück.

Bei unseren zuvor mitgeteilten theoretischen Betrachtungen ist ein anscheinend geringfügiger Punkt unbeachtet gelassen, dessen Berücksichtigung das Bild hinsichtlich der aktivierenden oder passivierenden Eigenschaften der Böden gänzlich verwandelt.

Eisen wird, wie wir sahen, als Anode in alkalischen Lösungen passiv. Statt der Eisenzerstörung findet Sauerstoffentwicklung statt. In Gegenwart freier Kohlensäure anderseits rostet es sehr leicht, wird also voraussichtlich in einer Bikarbonatlösung, die reich an freier Kohlensäure ist, stark anodisch zerfressen werden, wie im folgenden Paragraphen auch durch Versuche belegt wird. Das Eisen wird also aus dem passiven in den aktiven Zustand übergehen, wenn wir den Elektrolyten aus einer Alkalikarbonatlösung in eine kohlensäurereiche Alkalikarbonatlösung verwandeln. Diese Verwandlung bewirkt aber der Strom in der unmittelbaren Umgebung der Anode mit Notwendigkeit selbst, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass die an der Elektrode befindlichen Schichten des Elektrolyten stets durch frische Anteile ersetzt werden, oder durch Steigerung der Temperatur die Möglichkeit einer Kohlensäureanhäufung in der Lösung beseitigt wird.

Es genügt, zum Verständnis dieser Verhältnisse zu überlegen, dass dem Eisen bei anodischer Polarisation in Alkalikarbonatlösung dauernd CO_3''-Ionen zuwandern, während beim

1) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **1904**, 689. Lokale Durchtränkung des Bodens mit tierischen Sekreten wirkt wegen deren Kochsalzgehalt jedenfalls gleichartig.

passiven Zustand nur Sauerstoff zur Abladung gelangt. Die Grenzschicht des Elektrolyten dicht um die Anode verwandelt sich darum in eine Bikarbonatlösung. Die Abwanderung von Metallionen aus der Grenzschicht ins Innere des Elektrolyten beschleunigt diesen Vorgang, indem sie den Gehalt an Karbonat in der Grenzschicht verkleinert und damit den für die Verwandlung in Bikarbonat erforderlichen Zuwachs an CO_3''-Ionen vermindert. Läuft der Vorgang ungestört fort, so schliesst sich an die Bikarbonatbildung die Abladung von CO_3''-Ionen, die Kohlensäure und Sauerstoff liefern. Die löslichere Kohlensäure wird vom Elektrolyten stärker als der Sauerstoff zurückgehalten, der gasförmig entweicht. Das Ende ist die Ausbildung einer Schicht um die Anode, welche an Kohlensäure gesättigte Bikarbonatlösung darstellt und mit dem passiven Zustand des Eisens unverträglich ist[1]).

Diese Verwandlung der Karbonatlösung in die mit freier Kohlensäure gesättigte Bikarbonatlösung wird durch zwei gegenwirkende Vorgänge gehemmt. Die Diffusion nämlich strebt, die Zusammensetzung der Grenzschicht und diejenige der Hauptmasse des Elektrolyten gleich zu machen und die gröberen, aber wirksameren mechanischen Bewegungen der Flüssigkeitsmasse kommen ihr dabei zu Hilfe. Die Möglichkeit der Verwendung von Karbonatlösungen bei der Wasserzersetzung mit Eisenanoden beruht auf diesen gegenwirkenden Vorgängen. Es kann dies nicht besser illustriert werden als durch die Erfahrung, dass rätselhaft erscheinende Zerfressungen von Eisenanoden bei der Elektrolyse reinster 10prozentiger Pottaschelösungen in der Technik gelegentlich beobachtet wurden, die auf Grund dieser unserer Ueberlegungen auf zufälliges Versagen, bezw. ungenügende Einrichtung der Laugenzirkulation im Apparate zurückgeführt werden konnten. Diese Zirkulation des Elektrolyten, welche verhindert, dass es zu der gefährlichen Kohlensäureanreicherung um die Anode kommt, ist nun im Boden immer gehemmt. Denn der Boden ist als eine dünne Salzlösung aufzufassen, welche von trocknen festen Stoffen aufgesaugt und dadurch unbeweglich gemacht ist. Hier kann also allein die Diffusion die Zusammensetzung der Grenzschicht am polarisierten Eisen mit derjenigen der entfernteren Schichten ausgleichen.

1) Die Berücksichtigung dieser Verhältnisse hat auch Hambuechen (l. c.) versäumt, der viele wertvolle Beobachtungen über den anodischen Angriff des Eisens mitgeteilt hat. Er hat in Chlorid-, Sulfat- und Nitratlösung Eisen gleichmässig bei anodischer Polarisation aktiv gefunden. Offenbar wird in seinen Fällen die Lösung an der Anode, wenn das Eisen darin im ersten Moment passiv sein sollte, alsbald sauer, womit die Passivität schwindet, die in verdünnten Säuren nur durch relativ sehr dichte Ströme erzwingbar ist.

Die Verhältnisse im Erdreich sind aber starken Diffusionswirkungen nicht günstig. Die Quantitäten nämlich, welche die Diffusion von einer Schicht zu einer benachbarten in bestimmter Zeit überführt, hängen ceteris paribus stets vom Konzentrationsunterschied des übergeführten Gebildes in beiden Schichten ab. Nun ist das Oberflächen-, bezw. Grundwasser, welches die Sickerflüssigkeit des Bodens darstellt, eine sehr verdünnte Salzlösung. Diesen Charakter bewahrt auch die Grenzschicht um das anodisch polarisierte Eisen. Die Gehaltsunterschiede zweier dünner Lösungen und die von diesen Unterschieden abhängigen Diffusionswirkungen sind aber naturgemäss stets klein. Es ist also wohl anzunehmen, dass bei sehr schwachen polarisierenden Strömen eine alkalische Bodenbeschaffenheit eine schützende Wirkung üben wird, indem die Diffusion dann im stande ist, die Umbildung der Grenzschicht in eine kohlensäurereiche Bikarbonatschicht zu hindern. Das technische Interesse an den sehr schwachen polarisierenden Strömen ist aber ein vergleichsweise geringes, weil dieselben, wie wir vorhin gesehen haben, zur Zerstörung eines Rohres eine Zeit brauchen, die über die natürliche Benutzungszeit unserer Rohre im Erdreich hinausgeht.

Die gefürchteten raschen Korrosionen können um der Grösse des elektrochemischen Aequivalents willen nur durch stärkere Ströme zu stande kommen, welche die schwache Schutzwirkung eines karbonatalkalischen Bodens alsbald beseitigen dürften.

Zu demselben Ergebnis werden wir geführt, wenn wir statt einer karbonatalkalischen Beschaffenheit etwa Gegenwart von Kalk und mithin eine ätzalkalische Reaktion des Elektrolyten voraussetzen, daneben aber Chloride als Lösungsbestandteile annehmen. Ist das Eisen in einer solchen Lösung passiv, so entwickelt der Strom daran Sauerstoff, während OH'-Ionen und Cl'-Ionen zuwandern. Die Cl'-Ionen reichern sich in der Grenzschicht an und bewirken, dass das Eisen aus dem passiven in den aktiven Zustand übergeht, sobald sie eine gewisse Konzentration erreichen. In einem späteren Paragraphen wird dies näher gezeigt. Auch hier wirken Flüssigkeitsströmungen und Diffusion der geschilderten Verwandlung in der Lösung entgegen. Im Boden ist aber ihre Wirkung, wie erläutert, gering.

Wir erwähnten früher, dass sich aktive Flecke auf passivem Eisen erzeugen lassen. Es findet das leicht bei der anodischen Polarisation des Eisens in chloridhaltigen Alkalilösungen statt, indem irgend eine kleine zufällige Verschiedenheit bedingt, dass an irgend einer Stelle die Passivität etwas früher schwindet als an den benachbarten. Ist aber einmal an einem Fleckchen Aktivität eingetreten, so bleibt sie dort zunächst bestehen, weil die in den Elektrolyten ein-

tretenden Eisenionen zudringende Hydroxylionen unter Bildung unlöslichen Eisenhydroxyduls wegfangen und damit der Angriffsstelle die schützende alkalische Reaktion fern halten. Doch beobachtet man vielfach, dass der aktive Fleck im passiven Feld nach einiger Zeit verschwindet, indem er von den Rändern her, wo passives Gebiet angrenzt, entweder einschrumpft oder sich allmählich dort ausbreitet. Je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Stromstärke wird dann das ganze Stück entweder aktiv oder passiv und es müssen schon eng begrenzte Bedingungen erfüllt sein, damit sich der aktive Fleck auf dem passiven Eisen dauernd hält. Dieser Umstand trägt dazu bei, dass wir auf die Möglichkeit aktiver Flecke an passiven Rohrnetzen kein grosses Gewicht legen.

Die vorgetragenen Ueberlegungen gestatten eine Umkehrung. Findet bei anodischer Polarisation eine Anreicherung an Kohlensäure und an Chloriden am Eisen statt, die zur Beseitigung des Schutzes führt, den eine ursprüngliche alkalische Reaktion mit sich bringt, so wird umgekehrt durch kathodische Polarisation die erwünschte alkalische Beschaffenheit der Schicht um die Elektrode herbeigeführt. Die Chlorionen und die CO_3''-Ionen wandern dabei von der Elektrode weg, die Metallionen wandern ihr zu. Die Abladung von Wasserstoff in dem vom Faradayschen Gesetz geforderten Umfange greift mit diesen Wanderungserscheinungen nach bekannten elektrochemischen Gesetzen derart zusammen, dass alkalische Reaktion an der Elektrode auftritt. Diese Umstände erklären den von Larsen[1]) gefundenen wohltätigen Einfluss einer periodischen Stromumkehr bei den Strassenbahnen. Bei ausgesprochen saurem Boden dürfte diese einfache elektrochemische Schutzmaassnahme freilich nicht ausreichend sein.

In den beiden folgenden Paragraphen werden Versuche geschildert, welche zur Begründung der vorstehenden Ausführungen über den Einfluss der Ionenwanderung dienen. In § 4 wird ausgeführt, welche Schlüsse sich für die Natur der Passivität daraus ergeben. Der § 5 führt zu den vagabundierenden Strömen zurück, deren Verfolgung in der Erde mit Hilfe unpolarisierbarer Tastelektroden geschildert wird.

§ 2. Anodisches Verhalten des Eisens in Karbonat- und Bikarbonatlösungen[2]).

In einem Wehrlinschen[3]) Apparat benutzt man einen Glasring als Anodenraum, einen anderen als Kathodenraum. Zwischen beide kommt ein Blatt Pergamentpapier, wenn ein Diaphragma benötigt wird. Als Anode und Kathode dient je eine Guss- oder Schmiedeeisenplatte, welche den betreffenden Ring abschliesst. Hinter der Anode wird ein gleichartiger Ring angebracht, der mit Wasser durchflossen als Kühlring wirkt. Die Anodenfläche ist etwa 21 qcm. Man füllt den Apparat mit zehnprozentiger Kaliumbikarbonatlösung.

Die Anode wird bei 1 Amp. Stromstärke rasch angegriffen. Der Anodenraum erfüllt sich mit grauweissem Eisenkarbonat. Durch Benutzung des Kühlringes wird dabei die Temperatur im Anodenraum bei etwa 20 ° C. gehalten.

Verwendet man statt der Bikarbonatlösung mit Kohlensäure gesättigtes destilliertes Wasser und eine Stromstärke von 0,1 Amp., so verwandelt sich das Wasser in eine Lösung von Eisenbikarbonat.

Ersetzt man die Kaliumbikarbonatlösung durch eine Calcium- oder Natriumbikarbonatlösung, so bleiben die Erscheinungen dieselben. Sie sind also nicht von dem Kation, sondern nur vom Anion (Kohlensäure) abhängig. Gusseisen und Schmiedeeisen verhalten sich gleichartig.

Elektrolysiert man unter gleichen Bedingungen statt zehnprozentiger Bikarbonatlösung eine Karbonatlösung von gleicher Stärke, welche man dauernd rasch erneut, so findet kein Angriff des Eisens statt. Unterlässt man die Erneuerung, so findet man im Anodenraum nach kurzer Zeit reichlich Alkalibikarbonat, im Kathodenraum Aetzalkali.

Hat sich eine erhebliche Menge Bikarbonat im Anodenraum gebildet, so wird das Eisen der Anode angegriffen. Wird das Diaphragma lediglich durch einen dünnen Gummiring von der Anode getrennt, so dass der Anodenraum ganz klein wird, so geht die Verwandlung in Bikarbonat viel rascher, und der Eintritt des Angriffs erfolgt viel früher als bei grösserem Volumen der Anodenlösung.

Im warmen Elektrolyten (60°) bleibt der Angriff ganz oder fast ganz aus.

Diese Tatsachen lehren übereinstimmend, dass das Eisen aktiv und damit angegriffen wird, sobald die Grenzschicht des Elektrolyten gegen die Anode in eine kohlensäurehaltige Bikarbonatlösung verwandelt ist, in welcher das Eisen als gelöstes Bikarbonat übergehen und bestehen kann. Diese Verwandlung wird durch die Hitze gehemmt, weil dadurch die Kohlensäure ausgetrieben wird. Genauer wäre vielleicht die Angabe, dass durch die Hitze die Dissociationsspannung des Bikarbonates einen Wert erreicht, welcher den Kohlensäuredruck in der darüber lagernden Atmosphäre übertrifft. Das Eisen ist dann nicht mehr als Bikarbonat löslich und wird passiv. Die anodische Bikarbonatbildung wird anderseits durch jede Maassnahme

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1902, 868.
2) Vergl. Z. f. Elektroch. 11, 266 (1905).
3) Diese Zeitschr. 3, 450 (1897).

begünstigt, welche den Ausgleich der Zusammensetzung zwischen der kohlensäurehaltigen Bikarbonatlösung der Genzschicht und den in grösserer Entfernung von der Anode befindlichen alkalischen Schichten erschwert. Jeder künstliche Abschluss des Anodenraumes durch ein Diaphragma wirkt deshalb begünstigend, und zwar um so mehr, je näher das Diaphragma der Anode gerückt, und je kleiner damit der Anodenraum gemacht wird.

Bei gegebener Stromdichte muss die entsprechende Anreicherung an Kohlensäure unter gleichen Verhältnissen um so rascher erfolgen, je verdünnter die Alkalikarbonatlösung ist, weil die stromtransportierenden Ionen (entsprechend dem stärkeren Spannungsgefälle) in der schwächeren Lösung rascher ab- und zuwandern.

Wir haben diesen Einfluss des Alkalikarbonatgehaltes mit Hilfe der Potentialmessung verfolgt. Die Theorie erlaubt, die Beobachtungen vorauszusagen. Wird Eisen in Sodalösung anodisch polarisiert, so dass Sauerstoff daran auftritt, so muss es stark positiv gegen die $^1/_{10}$n. Elektrode (Hg, $HgCl$ $^1/_{10}$ n. KCl) erwartet werden. Ist anderseits Eisen in Bikarbonatlösung aktiv, so wird es nicht sehr weit vom Potential des Eisens in Eisenvitriollösung abstehen und gegen das Quecksilber des Dezinormalelektrode negativ sein. Der Uebergang vom aktiven zum passiven Zustand des Eisens macht sich also dadurch qualitativ bemerkbar, dass das Vorzeichen des Eisens gegen das Quecksilber der Dezinormalelektrode wechselt. Es wurden anfangs Polarisationskräfte an der unter Strom stehenden Anode gemessen. Einige bezügliche Versuche lehrten aber, dass es genügt, die Messungen unmittelbar nach rasch von Hand (durch einen Taster) bewirkter Stromunterbrechung auszuführen. Nach Polarisationen, welche nicht zur Bildung der aktivierenden Schicht führen, findet man das Eisen dabei im Moment nach der Stromunterbrechung stark positiv gegen das Quecksilber. Ist es hingegen bei der Polarisation zur Bildung der aktivierenden Flüssigkeitsschicht dicht an der Anode gekommen, so findet man ceteris paribus das Eisen stark negativ. Es war vorauszusehen, dass mit relativ schwachen Strömen bei konzentrierten Alkalikarbonatlösungen stets die erstere, mit ganz verdünnten Alkalikarbonatlösungen stets die letztere Erscheinung eintreten würde und dass sich mittlere Konzentrationen des Alkalikarbonates würden finden lassen, bei denen das eine oder andere Ergebnis zu erreichen war. Da der aktive Zustand an einer grösseren Fläche nicht über alle Flächenteile hinweg gleichzeitig eintritt, so liessen sich auch Fälle voraussehen, in denen man chemisch Angriffsstellen neben solchen erkennen konnte, an denen Sauerstoffentwicklung und Passivität bestand, während die elektrische Messung dem Kampf des aktiven und passiven Zustandes entsprechend Mittelwerte zeigte.

All dies lässt sich in der Tat bequem verwirklichen. Eiserne Nägel, Schalen, Stäbe und Gussstücke (letztere nach mechanischer Entfernung der Gusshaut) wurden als Anoden benutzt. Als Kathode diente Platin oder Kohle. In den Elektrolyten tauchte das mit Fischblase verschlossene Ende eines mit einprozentiger KNO_3-Lösung gefüllten Hebers, der zur Verbindung mit der Dezinormalelektrode diente. Eine Wippe erlaubte, abwechselnd die polarisierende Stromquelle mit den beiden Polen der Zelle zu verbinden oder die Versuchselektrode und die Dezinormalelektrode in einen Messkreis zu schalten, in welchem ihre Potentialdifferenz nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer festgestellt wurde.

Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise führen wir im folgenden die gemessenen Werte einfach als $+$, bezw. $-$ an. Wir meinen damit in jedem Fall die Werte, welche das Eisen in der gemessenen Kombination

Fe|Elektrolyt — 1 % KNO_3 — $^1/_{10}$ n. KCl|$HgCl, Hg$

gegen das Quecksilber zeigt. Das Vorzeichen bezieht sich dabei auf das Eisen. Es sind also nicht sogen. Einzelpotentiale, die wir angeben, sondern Werte der Messkombination.

Bei Gusseisen in $^1/_1$ normaler angesäuerter, durch Behandeln mit Eisen von Ferrisalz befreiter $FeSO_4$-Lösung fanden wir nach längerem Zuwarten — 0,71 Volt. Schmiedeeisen zeigt ziemlich denselben Wert. Nach wiederholter anodischer und kathodischer Polarisation erhält man noch etwas unedlere Werte (etwa — 0,79 Volt), wenn man die Elektrode längere Zeit (z. B. über Nacht) sich selbst überlässt. Die Werte stellen sich nicht scharf und sicher genug ein, um die Mitteilung der Messungsergebnisse im Detail und auf mehr als Centivolt wertvoll erscheinen zu lassen. Die Unschärfe stammt, wie Muthmann und Fraunbergers[1]) Versuche

1) Sitzungsber. der bayr. Akademie **34**, 201 (1904). An unmittelbar zuvor mit frischem Eisen elektrolytisch bedecktem Metall fanden Muthmann und Fraunberger (l. c.) — 0,95 Volt nach kathodischer Polarisation in destilliertem Wasser sogar — 0,99 Volt. Zu einem gleich unedlen Wert ist früher Küster (Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 257 [1900]) gelangt und Coffetti und Foerster (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2934 [1905]) finden soeben dafür — 1,04 Volt. Es lässt sich danach nicht verkennen, dass die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf das Eisen, deren bedeutende Rolle Muthmann und Fraunbergers Versuche klar machen, selbst an einem frisch abgeschliffenen Stabe noch eine erhebliche Erniedrigung der Kraft hervorbringt.

Auf die Messungen, die Hambuechen (l. c.) an Eisenstücken angestellt hat, die unter wechselnden Zugbeanspruchungen standen, sei verwiesen. Die daraus gezogenen Schlüsse erscheinen sehr weitgehend, wenn

lehren, vom Luftsauerstoff. Einen frisch abgeschliffenen Stahlstab fanden die genannten Gelehrten in unserer Zählung — 0,85 Volt, während sie nach längerem Liegen an der Luft — 0,62 Volt (beide Mal in $^1/_1$ n. $FeSO_4$) beobachteten. Die Zahlen sind mit den unseren direkt vergleichbar, da der Kohlenstoffgehalt des Eisens die Werte nach Muthmann und Fraunberger nicht beeinflusst. In $^1/_{100}$ n. Sodalösung zeigte sich Eisen etwas edler. Die Kraft lag bei längerem Zuwarten (etwa 3 Stunden), nachdem namentlich bei Schmiedeeisen edlere Anfangswerte vorangegangen waren, bei — 0,67 Volt.

Wurde nach kurzer anodischer Polarisation in $^1/_{100}$ n. Sodalösung so rasch als tunlich gemessen, so fand sich gelegentlich der Wert + 0,3 Volt, der lehrte, dass das Eisen zunächst passiv wurde. In den meisten Fällen aber liessen sich nur Werte gegen — 0,2 Volt fassen und wenn man eine Zeit lang kräftig polarisiert hatte, so waren nur mehr Werte gegen — 0,6 Volt zu erhalten. Sichtlicher Angriff des Eisens begleitete diese Veränderung, welche, wie erläutert, auf die Bildung einer kohlensäurereichen Bikarbonatschicht an der Grenze Lösung | Anode zurückgeht. Bei dieser schwachen Sodalösung fand also stets binnen kurzer Zeit Aktivierung des Eisens statt.

Den Gegensatz dazu bildete bei den von uns verwendeten polarisierenden Stromdichten[1]) das Verhalten aller Sodalösungen, die $^1/_8$ und mehr normal waren. Die Potentiale im stromlosen Zustand lagen durchweg dem Werte des Eisens in Eisenvitriol nahe. Sie wurden zwischen — 0,5 und — 0,7 Volt gefunden. Nach anodischer Polarisation fanden wir im ersten Augenblick das Eisen stets erheblich positiv gegen das Quecksilber. Die Werte lagen zwischen + 0,7 und $>$ + 1,1 Volt. Der Rückgang auf die früher erwähnten Ruhepotentiale erfolgt nach Oeffnung des Polarisationsstromes ziemlich rasch, doch konnte er bequem am Kapillarelektrometer verfolgt werden. Bei der Polarisation fand in keinem Fall Angriff, sondern stets nur Sauerstoffentwicklung statt. Bei diesen stärkeren Lösungen von Soda blieb also das Eisen stets passiv.

Bei $^1/_{20}$ n. Sodalösung fand sich zunächst an der Anode teilweise aktiver Zustand und + 0,26 Volt. Die Elektrode bedeckte sich stellenweise mit Eisenhydroxydul, während Sauerstoffblasen an anderen Stellen auftreten. Nach einiger Zeit gewann der passive Zustand die Oberhand, die Kraft erreichte + 0,9 Volt. Das Eisenhydroxydul verschwand, und nur braune Flecke verrieten die früher aktiven Stellen. Bei Verminderung der Stromstärke wurde das Eisen wieder partiell aktiv und wieder negativ gegen das Quecksilber. Aber nach einiger Zeit, während deren der aktive mit dem passiven Zustand gekämpft hat, gewann der letztere wieder die Oberhand und das Eisen wurde bei ungeänderter Stromstärke erneut positiv gegen das Quecksilber. Nachdem die Elektrode schliesslich bei schwacher anodischer Polarisation über Nacht belassen worden war, zeigte das Eisen wieder — 0,15 Volt und war stellenweise stark angefressen, während es an anderen Stellen mit Sauerstoffblasen bedeckt war.

Aus den Darlegungen des ersten Paragraphen folgt, dass jedes Diffusionshindernis den Eintritt des aktiven Zustandes begünstigt. Dementsprechend musste erwartet werden, dass Eisenstücke, die sich in einer stärkeren Natriumkarbonatlösung stets passiv zeigten, wenn sie unbekleidet benutzt wurden, unter einem Ueberzug von Fischblase bei derselben Polarisation in derselben Sodalösung unedles Verhalten bekunden würden. Das liess sich gut bestätigen.

Nägel in $^1/_4$ und $^1/_8$ n. Sodalösung, die bei der Polarisation im ungeschützten Zustand auf alle Fälle passiv wurden, keinerlei Anfressung zeigten und + 0,8 bis + 1,1 Volt aufwiesen, waren bei gleicher Stromstärke nach Ueberziehung mit Fischblase nicht mehr passiv zu erhalten. Das Eisen wurde angefressen und die Kraft kam nicht mehr bis zu den der Passivität entsprechenden Beträgen, sondern blieb bei den Werten in der Nähe von Null, welche den Kampf des aktiven mit dem passiven Zustand kennzeichnen. Der Versuch wurde mit Pergamentpapier-Diaphragma in $^1/_8$ n. Sodalösung wiederholt. Das vorher passive Metall (+ 0,84 Volt) wurde vollständig aktiv (— 0,3 bis — 0,4 Volt). Es fand lebhafter Angriff des Eisens statt.

Die Entfernung des Diaphraphmas führt bei Stücken, die einmal einen Angriff erfahren haben, nicht ohne weiteres wieder zu einem passiven Zustand, der vor Anbringung des Diaphragmas geherrscht hat. Es ist das die Folge der Entstehung einer Eisenhydroxydulschicht auf der Metalloberfläche, welche die Rolle des Diaphragmas übernimmt, und lässt sich leicht in anderer Art nachahmen. Wurden Nägel in $^1/_4$ n. Sodalösung zunächst unter Eintritt voller Passivität polarisiert, darauf 5 Minuten zwecks Rückkehr zum Ruhepotential sich selbst überlassen, darauf in eine Paste aus zehnprozentiger Natronlauge und gepulvertem Eisen-

man erwägt, dass Belastung bis zur Zerreissgrenze nur einige Hundertstel Volt Spannungsänderung ergab und dass ein unzweckmässiger Elektrolyt, nämlich das gegen Eisen nicht beständige Eisenchlorid, gewählt wurde.

1) Wir machen über dieselben keine numerischen Angaben, da die wechselnden Stücke, die wir benutzten, ungleiche Oberflächen hatten. Die Stromstärken, die wir verwandten, überschritten selten 1 Amp.

vitriol getaucht und nun in die $^1/_4$ n. Sodalösung zurückgebracht, so erwiesen sie sich bei erneuter Polarisation alsbald aktiv[1]). Das Metall überzog sich mit einem weissen Pelz von Ferrokarbonat und wurde fortlaufend angefressen. Nach einiger Zeit zeigte sich wieder stellenweise Sauerstoff, und es traten zugleich die Kräfte auf, welche den Kampf des aktiven und passiven Zustandes kennzeichnen. Die Erscheinung entspricht einer technischen Erfahrung. Wenn in Kaliumkarbonatlösung eine Elektrode einmal angefressen ist, so geht der Angriff derselben weiter, auch wenn man sich bemüht, die Lösung an der Elektrode durch Zufuhr frischer Kaliumkarbonatlösung passivierend zu machen.

Dieselbe diffusionshemmende und darum den Angriff der Anode in Karbonatlösung fördernde Wirkung, welche ein Diaphragma ausübt, musste nach den Betrachtungen des ersten Paragraphen auch durch Verwandlung des Elektrolyten in eine feuchte, feste Paste erreicht werden. Um dies zu demonstrieren, wurden in einem Glastrog etwa 2 kg feiner, mit Schwefelsäure und destilliertem Wasser ausgewaschener Silbersand mit 0,2 n. Sodalösung gut angefeuchtet, so dass der Sand die Konsistenz eines normalen Erdbodens besass. In diesen Sand wurden zwei parallele Eisenbleche als Elektroden eingesesetzt und das Gefäss nebst einem *Cu*-Coulombmeter und einer zweiten, mit klarer 0,2 n. Sodalösung beschickten Elektrolysierzelle mit gleichartigen Eisenelektroden in einen Stromkreis geschaltet. Die Stromdichte war ungefähr 0,1 Amp/qdm. Nach etwa 20 stündigem Stromdurchgang wurde die Gewichtsabnahme der in Sand eingebetteten Anode mit der Gewichtszunahme der Coulombmeterkathode verglichen. Die Anode in der klaren Sodalösung war völlig intakt geblieben. Es fand sich:

Cu-Zunahme im Coulombmeter .	3,85 g,
Aequivalent an Eisen	3,4 „
gefundener Gewichtsverlust des Eisens	3,55 „

Dass der beobachtete Angriff den theoretisch berechneten Betrag ein wenig übersteigt, stimmt mit den Beobachtungen von Larsen wie mit denen von Hambuechen überein. Es lässt sich das verschieden deuten. Dass Anoden bei elektrochemischem Angriff durch mechanische Loslösung unangegriffener Metallpartikeln, die vom Strom unterfressen werden, grösseren Verlust erleiden als nach dem Faradayschen Gesetz zu erwarten wäre, wird auch sonst beobachtet und liefert die einfachste Erklärung.

Die Bedingungen des Versuches kommen hinsichtlich der Diffusionsverhältnisse denen in der Erde so nahe, dass man ihn als unmittelbaren Beleg dafür ansehen kann, dass selbst in einprozentiger Sodalösung als Bodenflüssigkeit ein starker vagabundierender Strom das Eisen völlig aktiv machen und demgemäss anfressen würde.

§ 3. Verhalten des Eisens als Anode in chloridhaltigen Alkalilösungen.

Diese Versuche wurden unter Benutzung von Natronlauge wie von Kalkwasser ausgeführt. In Kalkwasser (sowohl gesättigtem, als auf die Konzentration 0,01 n. verdünntem) findet man für Eisenelektroden im stromlosen Zustande Kräfte von — 0,4 bis — 0,8 Volt (gegen die 0,1 n. Elektrode) je nach Vorbehandlung der Elektrode (abschmirgeln, anodisch oder kathodisch vorpolarisieren). Bei anodischer Polarisation gelingt es in Kalkwasser jeder Konzentration, sowie in Natronlaugen bis zu einer Verdünnung von 0,02 Mol/Liter herab stets, Passivität zu erzielen. Die an den passivierten Elektroden gegen die Dezinormalelektrode unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessenen Kräfte werden meist zu + 0,4 bis + 0,5 Volt gefunden. (In vereinzelten Fällen fanden wir bei 0,01 n. Natronlauge Werte von + 0,7 bis + 1,1 Volt). Dabei tritt Sauerstoffentwicklung ein und das Eisen bleibt intakt. In 0,01 n. Natronlauge wurden bei einer Reihe von Versuchen unmittelbar nach kurzer anodischer Polarisation + 0,4 bis + 0,5 Volt beobachtet, nach längerer anodischer Polarisation aber — 0,4 bis — 0,7 Volt. Hier wich also der passive dem aktiven Zustand. Wir tragen kein Bedenken, lediglich der Verunreinigung der Natronlauge mit Karbonat und Chlorid die Schuld an diesem Verhalten beizumessen. Bei der äusserst verdünnten Lauge genügen sehr kleine Mengen dieser Verunreinigungen, um beim Durchgang des Stromes der Grenzschicht an der Anode aktivierende Zusammensetzung zu geben.

Stets gelang es uns, selbst in stärkeren Laugen, den passiven Zustand des Eisens aufzuheben und anodische Anfressung der Elektrode herbeizuführen, wenn wir Chlorkalium der Lösung zusetzten. Wir wendeten dies Salz in etwa 0,1 n. Konzentration an, doch genügen weit geringere Konzentrationen. So erhielten wir beispielsweise in 0,01 n Kalkwasser bei einem Zusatz von Chlorkalium, der den Gehalt der Lösung an diesem Salz unterhalb von 0,005 n. bleiben liess, Aktivierung der passiven Anode. Solche durch Chlorkalium aktivierten Anoden wurden rasch unter Bildung von Hydroxydul angefressen und zeigten während des An-

1) Diese Aktivierungserscheinung kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass etwa Sulfationen, welche aus der Paste stammen, ähnlich wie Chlorionen aktivierend wirken. Denn, wenn wir Eisen als Anode in $^1/_4$ n. Sodalösung benutzten, wobei passiver Zustand und Sauerstoffentwicklung sich zeigten, so konnten wir durch starken Zusatz von Natriumsulfat zum Elektrolyten keine Veränderung dieses Verhaltens herbeiführen.

fressungsprozesses (unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessen) gegen die Dezinormalelektrode Kräfte von — 0,5 bis — 0,6 Volt, also das typische elektromotorische Verhalten des angreifbaren Eisens.

Die gleiche Aktivierung konnten wir auch in Karbonatlösungen, in denen Eisen passiv war, durch Chlorkaliumlösung bewirken [1]).

§ 4. Das Wesen des passiven Zustandes beim Eisen in Alkalilösung. Deutung durch die Vorstellung der beweglichen Poren.

Hält man die mitgeteilten Beobachtungen mit den Erfahrungen und Darlegungen zusammen, die Le Blanc und Binschedler [2]) an das Luckowsche Verfahren zur Erzeugung abrollender Schichten an der Anode geknüpft haben, so sprechen sie dafür, dass die Passivität auf einer Oxydhaut beruht. Nach den genannten Gelehrten rollt bei der Elektrolyse einer Lösung von chromsaurem Salz ein Niederschlag von Bleichromat von der Bleianode ab, wenn an ihr eine von Chromationen freie Flüssigkeitshaut sich bildet, in welcher das Blei als lösliches Salz in Lösung gehen und bestehen kann. Die zu dieser Schicht aus dem Flüssigkeitsinnern zudringenden Chromationen bringen Bleichromat zur Abscheidung, welches nicht mehr im Kontakt mit der Bleifläche steht und deshalb weder an ihr haften noch an ihr weiter zu Bleisuperoxyd oxydiert werden kann. Fehlt die chromatfreie Flüssigkeitshaut, so entsteht das Chromat auf der Elektrodenoberfläche und wird dort in eine zusammenhängenden Superoxyddeckschicht verwandelt, an der von anodischen Vorgängen nur noch Sauerstoffentwicklung weiter möglich ist. Das Auftreten abrollenden Oxydes bei Zwischenschiebung einer Flüssigkeitsschicht, in der das Anodenmetall als lösliches Salz auftreten und bestehen kann, darf als Kennzeichen dafür gelten, dass eine beim Wegfall dieser Flüssigkeitshaut beobachtete Sauerstoffentwicklung und Passivität von einem Aufsitzen der schützenden Oxyddecke auf dem Grundmetall sich herschreibt. In diesem Sinne ist die Abrollungserscheinung von Le Blanc und Levi [3]) verwendet worden, um die Passivität des Nickels in Alkali auf eine Oxydhaut zurückzuführen. Die von uns am Eisen beobachteten Erscheinungen sind völlig analog. Die Zwischenschiebung einer Flüssigkeitshaut, die entweder eine kohlensäurereiche Bikarbonatlösung oder eine Chloridlösung ist und in beiden Fällen dem Eisen als lösliches Salz in Lösung zu gehen und zu bestehen erlaubt, anderseits das Auftreten der Passivität und Sauerstoffentwicklung bei Wegfall dieser Flüssigkeitshäute lehren also, dass die Passivität des Eisens in alkalisch reagierenden Lösungen von einer Oxyddecke herstammt.

Fehlt diese Flüssigkeitshaut, die wir der Kürze wegen die aktivierende nennen wollen, so wird naturgemäss der elektrochemische Anodenvorgang nicht bei der Hydroxydulbildung Halt machen, sondern zur Bildung einer höheren Oxydationsstufe fortschreiten.

Was das Verhalten dieser höheren Oxydationsstufe anlangt, so ist es für die theoretische Betrachtung wesentlich, ob man ihr metallische Leitfähigkeit beilegen darf [1]). Man wird dazu geneigt sein, wenn sich zeigen lässt, dass eine Oxydation des Eisens in feuchtem Zustande, die über das Hydroxydul hinausgeht, leicht zur Bildung einer metallisch leitenden, höher oxydierten Substanz führt. Am einfachsten erschien es, für diesen Zweck gleich von einer Eisenhydroxydulaufschwemmung auszugehen. Haber und Kaufmann [2]) haben früher ein Verfahren beschrieben, um Eisenhydroxydul in Ammonsulfat enthaltender ammoniakalischer Aufschwemmung durch Zusatz von Salpeter in ein Oxyduloxyd zu verwandeln, das nach Kaufmanns Analysen die Zusammensetzung Fe_8O_{11} hat. Dieses Oxyduloxyd besitzt, wie wir mit Schärfe feststellen konnten, metallische Leitfähigkeit. Wir pressten zu dem Ende die Substanz, die ein äusserst feines, tiefschwarzes Pulver darstellt, zwischen zwei Eisenstempeln in einem Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite zu einer Säule von etwa 7 mm Länge und brachten die Kombination: Eisen | gepresstes Pulver | Eisen in einen Stromkreis, der eine stomliefernde Batterie und ein empfindliches Galvanometer enthielt. Eine Wippe erlaubte, die stromliefernde Batterie durch einen kurzen Drahtbügel zu ersetzen. Je nach der Wippenstellung musste also auf das Galvanometer der durch die Kombination fliessende Batteriestrom oder der Polarisationsstrom wirken, sofern die Kombination nach einiger Zeit des Stromdurchganges einen Polarisationsstrom liefern konnte. Der Ausschlag des Galvanometers unter der Wirkung des Batteriestromes betrug 60 Skalenteile. Ein Polarisationsstrom war in keinem Falle zu beobachten. Um dies noch schärfer zu zeigen, wurden die beiden Eisenstempel mit

1) Vergl. die Anmerkung S. 61, in welcher darauf hingewiesen ist, dass Sulfatzusatz zur Karbonatlösung nicht aktivierend wirkt, sowie den früher angezogenen Mugdanschen Befund, nachdem Chloride die Sulfate an aktivierender Wirksamkeit weit übertreffen.

2) Diese Zeitschrift **8**, 255 (1902); vergl. Just, ebenda **9**, 547 (1903).

3) Festschrift zu Boltzmanns 60. Geburtstag. S. 183. Leipzig 1904.

1) Wenn man die Passivität des Eisens in Salpetersäure auf dieselbe Ursache (Oxydhaut) zurückführen will, so muss man der Haut metallische Leitfähigkeit zuschreiben, der Resultate wegen, die Finkelstein (Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91 [1902]) über die Polarisationskapazität der Haut erhalten hat.

2) Diese Zeitschrift **7**, 738 (1901).

den Polen eines Kapillarelektrometers verbunden und die Anordnung so getroffen, dass die Oeffnung des Batteriestromes durch einen Taster zugleich das Kapillarelektrometer anschaltete. Es trat keine Spur einer Polarisationskraft auf, während Versuche mit Elektrolyten an Stelle des gepressten Pulvers grosse Ausschläge durch Polarisationskräfte zeigten.

Dieser Nachweis erschien anfechtbar, weil das Pulver zwischen den Eisenstempeln allenfalls eine umkehrbare, nicht polarisierbare elektrolytische Kombination darstellen konnte. Diese Eisenstempel wurden darum in cyankalischer Kupferlösung verkupfert und der Niederschlag in schwefelsaurer Kupferlösung so verstärkt, dass die Eisenstempel beim Eintauchen in Leitungswasser äquipotentiell mit einem reinem Kupferstabe waren. Danach wurde der Versuch wiederholt. Das Ergebnis war das nämliche wie zuvor.

Ihrem genauen Betrage nach konnte die metallische Leitfähigkeit des verwendeten Oxyduloxydes nicht festgestellt werden, da der Widerstand sehr von dem Druck abhing, der zwischen den Eisenstempeln auf das Pulver wirkte. Die Werte lagen in der Grössenordnung von 2000 Ohm/ccm.

Wir wollen nicht behaupten, dass dieses Oxyduloxyd Fe_8O_{11} identisch mit jenem Oxyde ist, das sich an der passiven Eisenoberfläche bildet, sondern wir schliessen aus den Beobachtungen nur, dass die Weiteroxydation des Hydroxyduls an der Anode leicht eine metallisch leitende, höhere Oxydationsstufe liefern kann[1]).

Die Erklärung der Passivität durch Oxydhäute ist bekanntlich sehr alt. Sie rührt von Faraday her und hat trotz Schönbeins Einwendungen im allgemeinen für richtig gegolten, bis sich Hittorf[2]) in neuerer Zeit gegen sie gewendet hat. Seither sind eine Reihe neuer Erklärungen versucht worden, auf die wir im Rahmen dieser Abhandlung nicht einzeln eingehen können[3]). Wir bemerken, dass zum mindesten ein Teil der Schwierigkeiten, die man in der Annahme einer Oxydhaut gefunden hat, von der stillschweigenden Vorstellung herrührte,

1) Was die Uebertragbarkeit der Vorstellung auf die Passivität in Säuren besonders in starker Salpetersäure anlangt, so verweisen wir erstens auf Kaufmanns Angaben über die Beständigkeit von Fe_8O_{11} gegen Salpetersäure und Schwefelsäure und seine Unbeständigkeit gegen Salzsäure, zweitens auf die Notiz bei Ostwald (Elektrochemie, Leipzig, 1896, S. 703 bis 704), dass sich auch durch Salpetersäure leicht ein darin unlösliches Eisenoxyd bildet.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900).

3) Siehe ausser den später zitierten Arbeiten besonders Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 841 (1904).

dass die Haut kontinuierlich ist. Wir nehmen das Gegenteil an. Nach unserer Auffassung ist das Eisen in lufthaltigen Flüssigkeiten bedeckt mit einer rissigen Haut metallisch leitenden Oxydes, die grössere oder kleinere Anteile des Grundmetalls freilässt. Das unedle Metall bedeckt sich also durch Sauerstoffeinwirkung mit einer edleren Haut, die Poren aufweist.

Wenn man auf ein edles Metall eine winzig dünne Haut eines unedlen durch elektrolytische Fällung aufbringt, so erhält man, wie Overbeck[1]) gezeigt hat, Potentiale, die einer massiven Elektrode aus dem unedlen Metall entsprechen. Ob die unedle Decke Poren hat oder nicht, ist im wesentlichen gleichgültig. Höchstens wird die poröse Schicht rascher als die nicht poröse verschwinden, weil ihr Verbrauch die freiwillige Depolarisation kompensieren muss, die an den unbedeckten Stellen des edlen Grundmetalls stattfindet.

Bringt man aber auf ein unedles Metall eine edle Decke, so liegt die Sache wesentlich anders. In diesem Falle muss die Decke ganz oder fast ganz porenfrei sein, wenn sie das elektromotorische Verhalten des edleren Deckmetalles zeigen soll. Sobald im Grunde der Poren unedles Metall frei liegt, wird das elektromotorische Verhalten nach der Seite des unedlen Metalles hin sich ändern[2]). Die unbedeckten Anteile des Grundmetalles in der Tiefe der Poren brauchen nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtoberfläche darzustellen, damit das ganze Stück sich elektromotorisch bereits stark dem unedlen, unbedeckten Metall nähert.

Wir haben versucht, die Wirkung der Oxyddecke auf dem Eisen durch diejenige einer Kupferhaut nachzubilden. Kupfer in 1 n. Kupfervitriol zeigt nach der Literatur[3]) gegen die Dezinormalelektrode —0,02 Volt. Verdünntere Kupfervitriollösung bedingt unedlere Werte, z. B. 0,001 n. Lösung —0,09 Volt. Wir fanden an einem Kupferdraht in Leitungswasser den damit vortrefflich harmonierenden Wert von —0,12 Volt (gegen die Dezinormalelektrode). Denselben Wert müsste offenbar ein verkupfertes Eisenstück zeigen, wenn die Kupferhaut potentialbestimmend wirkte. Dagegen musste ein ganz abliegender Wert auftreten, wenn das Eisen potentialbestimmend war. Wir verkupferten nun einen Eisennagel durch einfaches Eintauchen

1) Wied. Ann. **31**, 336 (1887).

2) Dies gilt mit der Einschränkung, dass die edle Decke polarisierbar sein muss. Den Fall, dass sie es nicht ist, findet man in folgendem am Beispiel einer porösen, mit Zink hinterlegten Silberplatte in Silbernitrat erläutert.

3) Cl. Immerwahr, Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 296 (1900); **25**, 112 (1900).

in Kupfervitriollösung, spülten ihn ab und maassen die Kombination:

Dezinormalelektrode — Leitungswasser — verkupferter Nagel.

Sie wies eine Kraft von —0,8 Volt auf. Wir wiederholten den Versuch mit einer Eisenschale, die wir mit schwach schwefelsaurer Kupfervitriollösung füllten und als Kathode benutzten, so dass sich die Schale vollkommen verkupferte. Wir spülten gut aus, füllten mit Leitungswasser und maassen danach gegen die Dezinormalelektrode —0,88 Volt. Vergleichen wir diese Zahlen mit dem Potential frisch abgeschliffenen Eisens nach Muthmann und Fraunberger, so finden wir sie übereinstimmend. Die Poren in der Kupferhaut genügten offenbar, um dem Eisen, das darunter lag, die Bestimmung des Potentials zu ermöglichen. Verkupferten wir hingegen Stahlblech, das in Leitungswasser für sich —0,70 Volt gegen die Dezinormalelektrode zeigte, erst im cyankalischen Kupferbade und dann im schwefelsauren Kupfersulfatbade weiter, so realisierten wir allmählich die ganze Reihe der Zwischenwerte vom Werte —0,70 Volt bis zu dem Werte —0,14, den ein elektrolytisch frisch verkupfertes Kupferblech in Leitungswasser aufwies.

Diese Verhältnisse werfen ein neues Licht auf die Frage, ob man zwischen dem aktiven und passiven Zustand des Eisens einen optischen Unterschied erwarten darf, den Müller und Königsberger [1]) bei Bestimmung des Reflexionsvermögens von Eisenspiegeln unter Alkalilösung vergeblich festzustellen gesucht haben.

Nach unserer Auffassung waren die Eisenplatten der genannten Gelehrten auch dann mit einer nahezu kohärenten Oxyddecke bekleidet, wenn sie die anodische Polarisation unterliessen, so dass sie mit und ohne Polarisation das Reflexionsvermögen des Oxydes bestimmt und natürlich gleich gefunden haben. Wenn überhaupt ein erheblicher Unterschied im Reflexionsvermögen des metallisch leitenden Oxydes und des Metalles besteht, so müsste er bei kathodischer Polarisation hervortreten, und zwar müsste diese kathodische Polarisation so stark sein, dass sie jede Oxydschicht auf der Oberfläche des Eisens sicher ausschlösse. Die Mitteilungen von Müller und Königsberger lassen die Frage nach dem Reflexionsvermögen des stark kathodisch polarisierten Eisens in Natronlauge noch offen. Ob ohne eine die Ermittelung des Reflexionsvermögens störende Wasserstoffentwicklung genügende kathodische Polarisation überhaupt möglich ist, wollen wir nicht erörtern [2]).

Wir haben uns bemüht, diese Verhältnisse noch besser zu illustrieren, indem wir das elektromotorische Verhalten dünner Platinbleche untersuchten, deren Rückseite eine Zinkhaut trug. Sehr dünne Platinbleche haben ganz feine Poren, die man indessen beim Daraufsehen nicht wahrnimmt, und die das Reflexionsvermögen sicher nicht merklich ändern. Befindet sich auf der Rückseite einer solchen Platte Zink, so genügt die durch die feinen Poren vermittelte Berührung mit dem Elektrolyten, um Potentiale zu wege zu bringen, die zwischen Zink und Platin liegen, sich je nach der Zahl und Grösse der Poren, die indessen in der Draufsicht immer unmerklich bleiben, dem Zinkwert eventuell sehr weit nähern, die charakteristische Unbestimmtheit der Luftpotentiale des Eisens haben und in auffälliger Weise beim Wechsel des Elektrolyten den für Eisen in verschiedenen Salzlösungen charakteristischen Wechsel des Wertes erkennen lassen.

Wir benutzten zunächst Platinbleche von 0,02, 0,01 und 0,005 mm Dicke, welche 6×6 cm Oberfläche hatten. Auf die Mitte der einen Platte schlugen wir einen kreisförmigen Zinkfleck von 1,5 cm Radius aus schwefelsaurer Zinksulfatlösung elektrolytisch nieder. Dann wurde

Art des Tropfens	Ort des Tropfens	Blech gegen *Hg* der Dezinormalelektrode Volt	Blechdicke mm	Bemerkung
Leitungswasser	Auf dem Zinkfleck.	— 1,17	0,02	Metall ohne merkliche Poren.
Desgl.	Auf der Rückseite des Platins gegenüber dem Zinkfleck.	+ 0,04	0,02	
Desgl.	Auf dem Zinkfleck.	— 1,18	0,005	Blech hat feine Poren.
Desgl.	Auf der Rückseite des Platins gegenüber dem Zinkfleck.	— 0,39 fallend auf — 0,34	0,005	
Verdünnte Schwefelsäure.	Desgl.	Anfangs — 0,48 steigt langsam auf — 0,55 und weiter.	0,005	Schwefelsäure öffnet mit Zinkkarbonat verstopfte Poren.

1) Physik. Zeitschr. 5, 413 (1904) und 5, 797 (1904), und 6, 847 (1905).

2) Während des Druckes dieser Arbeit habe ich eine Unterhaltung mit Herrn W. J. Müller über diesen Gegenstand gehabt, aus welcher ich gelernt habe, dass Andeutungen für eine Verbesserung des Reflexionsvermögens durch kathodische Polarisation vorliegen. Sollten die Herren Müller und Königsberger dies weiter bestätigt finden, so würde der Befund eine Stütze der hier entwickelten Vorstellungen abgeben. F. Haber.

die Platte gut abgespült und abgetrocknet und an verschiedenen Stellen jeweils ein Tropfen eines Elektrolyten aufgebracht und der Heber der Dezinormalelektrode in den Tropfen getaucht. Die Rückseite der Platte ruhte auf trockener Watte.

Das dünnste (0,005 mm) Blech wurde über Nacht in verdünnte Salzsäure gelegt. Es war danach auf beiden Seiten völlig blank. In verdünnter Zinksulfatlösung war es nun +0,14 Volt gegen die Dezinormalelektrode. Darauf wurde es ein wenig geknittert, so dass einige neue, beim Durchsehen wie feinste Nadelstiche erkennbare Poren entstanden, wieder geglättet, erneut in früherer Art ein Zinkfleck aufgebracht und gemessen.

Art des Tropfens	Ort des Tropfens	Blech gegen Hg der Dezinormalelektrode Volt	Blechdicke mm	Bemerkung
Zinksulfatlösung	Zinkfleck.	— 1,12	0,005	Zinkpotential.
Desgl.	Rückseite des Platins gegenüber dem Zinkfleck.	— 0,70	0,005	Zinkwirkung durch die Poren hindurch.
Desgl.	Zinkfreie Blechecke.	+ 0,13	0,005	Platinpotential.

Der Versuch wurde noch einmal durchgeführt, diesmal mit der besonderen Absicht, den Einfluss eines porenverstopfenden Elektrolyten zu erläutern. Die Beobachtungen wurden nur auf der dem Zinkbelag gegenüberliegenden Platinrückseite gemacht. Zinksulfatlösung brachte dort auf dem jetzt noch ein wenig stärker porigen Metall fast die Kraft des Zinkes, nämlich —1,03 Volt hervor. Sodalösung warf sie sofort auf —0,65 Volt. Sie stieg dann langsam zu —0,73 Volt. Wir haben danach das Verhalten am 0,01 mm starken Blech näher verfolgt, indem wir die Anordnung etwas änderten. Auf der Mitte der Platinfläche, deren Rückseite den Zinkfleck trug, wurde ein Glaszylinder mit dem Elektrolyten dicht aufgesetzt. Der Zylinder wurde abwechselnd mit Zinksulfatlösung und mit Sodalösung gefüllt. Die Werte waren:

Sodalösung	—0,33 bis 0,44 Volt,
$ZnSO_4$-Lösung	—0,56 „ 0,60 „
Sodalösung	—0,43 Volt,
In Sodalösung anodisch polarisiert und 5 Minuten nach Unterbrechung des Stromes gemessen	—0,15 „
$ZnSO_4$-Lösung	—0,23, steigend bis —0,63 Volt,
Sodafüllung	—0,18 bis 0,25 Volt,
verdünnte HCl	—0,46 Volt.

Diese Serie von Messungen lässt deutlich erkennen, dass die porenverstopfende Soda jedesmal das Blech edler macht, während Zinksulfatlösung und Salzsäure es ebenso regelmässig verunedeln. Dass die Werte im einzelnen so wechselnd sind, hängt auf das natürlichste damit zusammen, dass man die Poren beim Uebergang von der einen zur anderen Lösung durch Ausspülen des Glaszylinders offenbar nicht reinigt. Wir haben uns übrigens bei dieser Serie vergewissert, dass eine zinkfreie Ecke des Platins in Soda wie in Zinksulfatlösung nur wenige Centivolt Spannungsdifferenz gegen die Dezinormalelektrode aufwies.

Es ist klar, dass man solche Ergebnisse nur erwarten kann, wenn der Elektrolyt nicht eine starke Lösung eines fällbaren Salzes jenes Metalles darstellt, aus dem die edle Decke besteht. Wenn man ein poröses Silberblech hinten verzinkt und vorn in Silbernitrat als Elektrode benutzt, so kann die Porenwirkung unmöglich zureichen, um eine merkliche Veränderung des Silberpotentials zu bedingen. Davon haben wir uns eigens überzeugt. Das in derselben Weise mit einem Zinkfleck elektrolytisch auf der Hinterseite bedeckte Silber zeigte, wenn der Heber der Dezinormalelektrode mit Einschiebung eines Tropfens Zinksulfat auf die Vorderfläche dort aufgesetzt wurde, wo hinten Zink war, den Wert —0,35 Volt, während sich die Kraft von —0,06 Volt an einer nicht mit Zink hinterschlagenen Silberstelle ergab. Sobald hingegen statt des Zinksulfates ein Tropfen 1 n. Silbernitrat genommen wurde, war die Kraft +0,45 Volt, gleichviel an welcher von beiden Stellen wir maassen. Der Wert entspricht der bekannten Kraft Silber | 1 n. $AgNO_3$.

Die Vergleichbarkeit der porösen Platinhaut auf Zink oder der porösen Kupferhaut auf Eisen mit der von uns vorgestellten rissigen Oxyddecke ist sichtlich insofern unvollkommen, als die Oxyddecke bei der anodischen Polarisation durch neu am Eisen in den Poren entstehende Oxydanteile ihre Rissigkeit verlieren kann, während offenbar bei gleichem Vorgehen die Platin-, bezw. Kupferporen sich nicht mit neuen Platin- oder Kupferteilen zu füllen vermögen. Bei der anodischen Polarisation des Eisens in Alkali, bei welcher die Ferroionen nicht frei in den Elektrolyten überzutreten vermögen, sondern an der Entstehungsstelle bereits von den Hydroxylionen gefällt und noch im Kontakt mit der Anode von der weiteren anodischen Stromwirkung ereilt werden, ist die Ausbildung einer kohärenten Decke unvermeidlich. An dieser aber kann dann bei fortdauerndem Stromfluss nur noch Sauerstoff entstehen, es sei denn, dass die Umstände dem relativ edlen und darum schwer weiter oxydablen Oxyde den Uebergang in die höhere Oxydstufe — Ferratbildung — gestatten.

Man hat die Passivität in Zusammenhang mit den verschiedenen Wertigkeitsstufen der Metalle gebracht, indem man annahm, dass der passive Zustand des Metalles vom Auftreten einer anderen Metallvarietät an der Oberfläche des Stückes sich herschriebe[1]). Diese neue Varietät sollte nur in der höheren Oxydationsstufe in Lösung zu gehen vermögen. Das Verhalten einer Eisenanode in Alkali ist aber nicht so zu verstehen, denn wie Pick[2]) betont, ist die Entstehung einer Oxyddecke auf dem Eisen, während dasselbe anodisch in starker Alkalilauge Ferrat liefert, nicht zu verkennen. Diese Oxyddecke macht das Eisen erweislich passiv (säurewiderstandsfähig), während sie den Fortgang der Ferratbildung nicht hemmt. Sie ist also ihrerseits der Weiteroxydation zu Ferrat fähig. Mit dieser Weiteroxydation konkurriert, wie die Beobachtung lehrt, die Sauerstoffentwicklung, und es hängt lediglich von den Konzentrationsbedingungen und Temperaturverhältnissen ab, welcher Vorgang vorherrschend wird[3]).

Wenn die anodische Polarisation aufhört, so wird die Oxyddecke freiwillig wieder rissig (porös) werden. Diese Annahme genügt offenbar, um die Rückkehr eines vorher passiv gemachten Metalles zu jenen mittleren Potentialen zu erklären, die man beim Eintauchen unvorbehandelter Eisenstücke in Lösungen findet und nach Muthmann und Fraunberger (l. c) Luftpotentiale nennt. Muthmann und Fraunberger haben in diesem freiwilligen Rückgang des passiven Metalles eine mit der Oxydtheorie nicht vereinbare Vorstellung gesehen, weil sie den Grund vermissten, aus dem das Oxyd seine Eigenschaften beim Aufhören der passivierenden Einwirkung einbüssen sollte. Wir können ihnen darin nicht beitreten. Zunächst lässt sich für das Rissigwerden eine alte auf Planté zurückgehende Beobachtung beim Blei geltend machen. An einer Bleiplatte bildet sich anodisch in reiner Schwefelsäure bekanntlich eine Superoxydhaut. Diese Haut ist als eine kontinuierliche Bedeckung des Bleies anzusehen, weil die Kapazität einer solchen Bleiplatte bei Fortsetzung der Polarisation nicht merklich wächst, die Formation also nicht fortschreitet. Unterbricht man aber den Strom, überlässt die Platte sich selbst und polarisiert danach neu, so wird nun eine höhere Kapazität erreicht. Die Superoxydhaut wird offenbar nach dem Abstellen des Stromes defekt, so dass neue Anteile des Grundmetalles formierbar werden, die vorher unter der Superoxyddecke dem Angriff entzogen waren. Theoretisch sind für dieses Rissigwerden der Decke mehrere Ursachen anzuführen. Man kann zunächst hervorheben, dass ungemein dünne Häute zufolge der Oberflächenkräfte instabile Gebilde sind. (Seifenblasen, freiwillige Vergröberung feinkörniger Niederschläge.) Man kann, wenn man weiter auf die Dinge eingeht, die Beziehungen zwischen der Potentialdifferenz an einer polarisierten Fläche und den Oberflächenkräften an ihr heranziehen (Elektrokapillarität). Man kann zu dritt die Unverträglichkeit des festen höheren Oxydes mit dem bedeckten Metall, auf die wir alsbald zurückkommen, als Ursache ansprechen.

Das eben angezogene Verhalten des Bleisuperoxydes auf Blei steht in anderer Hinsicht im Gegensatz zu dem des in Kupfersulfat verkupferten Eisens, das wir früher behandelt haben. Bekanntlich zeigt Bleisuperoxyd auf Blei das dem Bleisuperoxyd entsprechende Potential gegen bleihaltige Schwefelsäure. Beim Eisen, das durch Eintauchen in Kupfervitriol verkupfert war, fanden wir hingegen, wie früher erwähnt, das Potential des abgeschliffenen Eisens. Dort ist also die Decke, hier das Grundmetall potentialbestimmend. Beidemal haben die Deckschichten Poren. Dies folgt für das Bleisuperoxyd aus dem erwähnten Plantéschen Versuch, für das verkupferte Eisen aus der beobachteten elektromotorischen Wirksamkeit des Grundmetalles. Beidemal nimmt das betrachtende Auge nur die Decke wahr. Die Ursache der Verschiedenheit suchen wir darin, dass das Kupfer unter den Versuchsbedingungen polarisierbar ist, das Bleisuperoxyd nicht. Diese Verschiedenheit ist dieselbe, die wir am rückseitig verzinkten porösen Silberblech konstatiert haben, wenn es einmal in Zinksulfatlösung und das andere Mal in Silbernitratlösung tauchte. Der Gegensatz ist indessen nicht unvermittelt. Beim Eisen konnten wir durch Verkupferung in cyankalischem und Verstärkung des Beschlages in saurem Kupferbade in kontinuierlichem Fortgange vom Eisen- zum Kupferwerte gelangen. Hierbei wurde die Polarisierbarkeit der Decke nicht geändert, aber die Ursache der Polarisation, das Freiliegen von Eisenanteilen, beseitigt. Bei bleisuperoxydbedecktem Blei anderseits kann man sich dem Potential reinen Bleies beliebig nähern, wenn man das (elektrolytisch in reiner Schwefelsäure) mit Bleisuperoxyd bedeckte Metall kurzen, kleinen kathodischen Polarisationen unterwirft und dazwischen die Kraft im stromlosen Zustande beobachtet. Aeusserlich bemerkt man dabei an der Superoxyddecke keine Veränderung. Doch

1) Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 108 (1902); Wolf Müller, diese Zeitschr. **10**, 518 (1904).

2) Diese Zeitschr. **7**, 713 (1901).

3) Es ist uns gelegentlich mündlich die Frage eingeworfen worden, warum im Edison-Akkumulator nicht Ferrat entsteht. Im Hinblick auf die Einzelpotentiale dieses Sammlers (Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 155, Leipzig 1905) ist klar, dass man ihn mit vertauschten Polen laden müsste, wenn man Ferratbildung hervorrufen wollte.

erscheint einleuchtend, dass bei dieser Operation ihr Kontakt mit dem Blei, auf dem sie aufsitzt, verschlechtert wird. Damit aber muss die Decke notwendig polarisierbar werden. Stark polarisierbare Haut und zahlreiche Poren bilden also einen, unpolarisierbare Haut oder Mangel an Poren den anderen Grenzfall. Zwischenwerte der Porosität, bezw. Polarisierbarkeit bedingen mittlere Zustände.

Die gewöhnlich am Eisen in lufthaltigen Lösungen von Alkalien und indifferenten Salzen beobachteten Erscheinungen entsprechen solchen mittleren Zuständen.

Wenn damit das passivierende Oxyd auf dem Eisen in Alkali für stärker kathodisch polarisierbar, oder, anders gesagt, für langsamer reduzierbar erklärt wird, als das Bleisuperoxyd in Schwefelsäure auf Blei, so können für diese Anschauung Beobachtungen am Eisen-Nickelsammler als Stütze dienen. Im Eisen-Nickelsammler wird eine grosse Masse sehr fein verteilten Eisens in konz. Kalilauge als negative Elektrode verwandt. Das Eisen ist durch kathodische Polarisation von oxydischem Belage zuvor befreit. Dass es danach in der Lauge nicht passiv wird, versteht sich leicht aus der Erwägung, dass der Sauerstoff, den der Elektrolyt etwa enthält, nicht zureicht, um mehr als oberflächliche Anteile der Eisenmasse zu oxydieren. Wird nun Strom aus dem Sammler entnommen, so bildet sich eine niedere Oxydationsstufe des Eisens beim stationären Potential von — 1,2 Volt in unserer Zählung (vergl. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, Leipzig 1905, S. 155). Unternimmt man danach die Rückbildung des Eisens aus dem niederen Oxyde durch Reduktion, so ist alsbald eine ziemlich hohe Polarisation (— 0,2 Volt nach Foerster, l. c.) erforderlich, während die analoge Reduktion des Bleisuperoxydes, auf der positiven Platte des Bleiakkumulators, die bei dessen Entladung auftritt, mit einer entsprechend grossen Polarisation nicht verknüpft ist. Hier also tritt uns bei einem anderen (niederen), aber nahe verwandten Oxyde des Eisens dieselbe vergleichsweise geringe Reduzierbarkeit entgegen, die wir dem passivierenden Oxyde beilegen.

Muthmann und Fraunberger, deren wertvolle Versuche wir mehrmals angezogen haben, wollen die Passivität allgemein durch Sauerstofflösungen im Metall deuten. Es ist völlig klar, dass man formal das Auftreten beliebiger Potentiale zwischen dem Wert für reines stromloses Eisen und dem Wert für stark anodisch polarisiertes Eisen durch die Vorstellung einer Sauerstoffauflösung mit wechselndem Sauerstoffgehalt im Eisen erklären kann. Da aber zwischen dem Wert —0,99 (gegen die Dezinormalelektrode) für reines Eisen und $> + 1,1$ für die stärksten von uns beuutzten anodischen Polarisationen mehr als 2 Volt Spannungsdifferenz, bezw. (im Hinblick auf die Zweiwertigkeit des Eisens) ein mehr als 90000 cal betragender Unterschied der freien Energie liegt, so sieht man sich genötigt, dem sonst so reaktionsfähigen Eisen gegenüber dem Sauerstoff eine Verbindungsträgheit zuzuschreiben, die weit über diejenige des Kohlenstoffes gegen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur hinausgeht und bei den Metallen ohne Beispiel ist[1]).

Es lässt sich weiter gegen diese Vorstellung einer Sauerstofflösung, wie gegen jede Vorstellung, welche eine nicht oxydierte Oberfläche beim Eisen in alkalischen Elektrolyten annimmt, eine noch grössere Schwierigkeit aus dem Verhalten des Eisen-Nickelsammlers ableiten. Denn wenn das zuvor durch gründliche kathodische Polarisation in reines, oxydfreies, aktives Metall verwandelte Eisen in konz. Kalilauge schon bei — 1,20 Volt (in unserer Zählung) sich oxydiert, wie soll man sich dann vorstellen, dass dasselbe Metall, wenn es nach der kathodischen Reinigung durch die Wirkung des Luftsauerstoffs auf viel edlere Potentiale kommt, oxydfrei sein könnte?

Die Poren in der Oxyddecke, die wir auf dem Eisen annehmen, können nicht stationär sein. Man muss sich vorstellen, dass sie sich stets an der einen Stelle unter der passivierenden Wirkung des Luftsauerstoffes schliessen, während sie sich auf einer anderen auftun. Neben spontanen Oberflächenänderungen, von denen wir

1) Man könnte diese Schwierigkeit durch die Vorstellung mildern, dass der Sauerstoff sich mit dem Eisen zu Oxyden verbindet, die mit dem Eisen, bezw. untereinander feste Lösungen bilden. Man würde auf diese Art eine Reihe stetig veränderlicher Potentialwerte zwischen dem Eisen und dem höchsten in Frage kommenden Oxyd konstruieren können, die einer Reihe von festen Lösungen entspräche. Jenseits des höchsten Oxydes würden Lösungen von Sauerstoff im Oxyd anzunehmen sein. Der Unterschied einer solchen Vorstellung von der unseren läge darin, dass das Stück der Potentialkurve vom Eisen bis zum höchsten in Frage kommenden Oxyd von uns durch das Verhalten eines heterogenen Gebildes, nach jener Auffassung durch das eines homogenen Gebildes erklärt wird. Unser heterogenes System ist, wie im folgenden Textabschnitt ausgeführt wird, an der Kontaktfläche Eisen | Elektrolyt instabil und in fortlaufender Veränderung begriffen. Es entspricht somit dem allgemeinen Le Blancschen Gedanken (diese Zeitschr. **11**, 9 [1905]), dass die Passivität ein Geschwindigkeitsphänomen ist. Jenes homogene System wäre an der Grenzfläche Eisen | Elektrolyt stabil. Der Gegensatz ähnelt sehr demjenigen, welcher zwischen Reinders (Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 225 [1903]) und Haber (diese Zeitschr. **8**, 541 [1902]) über die Potentiale einiger Legierungen zum Ausdruck gekommen ist. Reinders nimmt feste Lösungen und stabile Verhältnisse an der Kontaktfläche Legierung | Elektrolyt, Haber Veränderungen an der Kontaktfläche (Deckschichten) an, was Reinders (l. c.) für die von Haber und Sack studierten Fälle, aber nicht für einige andere gelten lassen will.

schon gesprochen haben, ist für diese Entstehung neuer Poren die Unverträglichkeit des passivierenden Oxydes Fe_xO_y, welches mehr Sauerstoff als das Oxydul enthält, mit Eisen und niederen Eisenoxydationsstufen (der Kürze wegen in folgendem FeO genannt) haftbar zu machen. Mit Benutzung der Ueberlegungen von Ostwald [1]) über die Dampfdrucke und der von Luther [2]) über die elektromotorischen Kräfte ergibt sich folgende Skala:

Potential edel.
Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs } hoch.
Luft
Fe_xO_y, FeO
Fe_xO_y, Fe
FeO, Fe
Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs } nieder.
Potential unedel.

Aus Fe_xO_y und Eisen wird danach FeO entstehen, wobei die Decke defekt wird [3]). Anderseits wird dort, wo der Sauerstoff mit genügender Konzentration zum Eisen andringt, Fe_xO_y entstehen und die Decke sich schliessen. Das Gesamtergebnis beider Vorgänge ist die Zerstörung des Metalls auf einem Umwege, der eine ausserordentliche Verlangsamung bedeutet. Man kann das als einen Fall des Ostwaldschen Prinzips vom Stufengang des Energiefalles ansehen. Qualitativ finden wir die Unverträglichkeit der Stoffe Eisen, Fe_xO_y, FeO wieder beim Bleisuperoxyd, Blei und Bleisulfat, wo sich ebenfalls langsam Bleisulfat bildete. Der Vorgang ist in diesem Falle prinzipiell darum verschieden, weil Bleisuperoxyd nicht durch Luftsauerstoff aus Blei oder Bleisulfat hervorzugehen vermag. Zudem mag er hinsichtlich der Geschwindigkeitsverhältnisse sehr abweichend sein.

Wegen der Bedeutung, welche das Entstehen und Vergehen der Poren für unsere Vorstellung hat, haben wir unseren Erklärungsversuch als Vorstellung der beweglichen Poren bezeichnet.

§ 5. Messungen mit Tastelektroden in der Erde.

Die Form der Tastelektroden, die wir praktisch gefunden haben, zeigt die Fig. 16. In einem Glaszylinder von 25 cm Länge und 4 bis 5 cm Weite wird an einem Ende mit Harzkitt eine Tonzelle eingesetzt. Das andere Ende wird durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die mittlere Bohrung des Stopfens ist ein über 1 m langer Holzstab eingesetzt, welcher als Griff dient, die zweite Bohrung enthält eine dickwandige Kapillare, welche den Luftzutritt ermöglicht und eventuell durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstabverschluss geschlossen werden kann. Durch die dritte Bohrung ist ein amalgamierter Zinkstab geführt, an welchen oben ein isolierter Kupferdraht angelötet ist. Dieser wird um den Holzstab gewickelt und der so bewickelte Holzstab durch nochmalige Umhüllung mit Isolierband geschützt. Die Füllung des Glaszylinders besteht aus einer Pasta von Zinksulfatkristallen mit gesättigter Zinksulfatlösung. Ein aus dieser Elektrode und der Kalomelelektrode in 0,1 n. KCl zusammengestelltes Element zeigt bei 22° eine Kraft von 1,096 Volt. Die Messungen von Rohrpotentialen mit dieser Normalelektrode gestalten sich durchaus einfach. Das zu untersuchende Rohr wird mit dem einen Ende einer Messbrücke metallisch verbunden, die Normalelektrode mit dem Schleifkontakt. Die Messung erfolgt nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode unter Verwendung eines empfindlichen Galvanometers mit guter Dämpfung oder eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument.

Fig. 16.

Bei den im folgenden mitgeteilten Messungen wurden entweder zwei Tastelektroden an verschiedenen Erdpunkten gegeneinander gemessen oder es wurde ein aufgegrabenes Stück Wasserleitungsrohr oder, wo das Aufgraben nicht tun-

1) Ostwald, Allgem. Chemie 2, 2, 538.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 488 (1900); 36, 386 (1901).
3) Die Mugdansche Beobachtung, dass Eisendraht umgebendes Eisenhydroxyd nicht desoxydiert, bildet keinen Einwand dagegen, denn es ist aus ihr jedenfalls nicht abzunehmen, dass die freie Energie des Eisens gegen das Hydroxyd dafür zu klein ist. Man käme sonst dazu, zu behaupten, dass Eisenhydroxydul in Alkali in Metall und Hydroxyd auseinanderfallen könne, wie Zinnoxydul in Zinn und Zinnsäure.

lich oder nötig erschien, ein Hydrant oder Gasanschluss oder eine Schiene der Strassenbahn als der eine, eine Tastelektrode als der andere Pol benutzt. Die Verbindung der Eisenteile mit der Messbrücke erfolgte durch Aufdrücken einer scharfen, an einem langen Holzgriff befestigten Stahlspitze oder Stahlschneide, von welcher ein Kupferdraht ausging.

Nebenstehende Fig. 17 erläutert Messungen, die in der Nähe der Strassburger Strassenbahncentrale ausgeführt wurden. Das Rechteck am „Messtisch" stellt eine 2,4 m lange, 1,6 m tiefe und 0,6 m breite Grube dar, welche direkt neben den Schienen mitten in der Strasse ausgehoben war. Die Tiefe von 1,6 m reichte zu, um ein quer durch die Grube (parallel zu den Schienen) laufendes Wasserrohr eben vollständig blosszulegen. Die blossgelegte Rohrstrecke ist in der Grube kenntlich. Fig. 18 bringt einen Schnitt durch die Grube, der senkrecht zur Längsrichtung der Strasse geführt ist. Sämtliche Messpunkte 1, 2, 3 und 4 liegen in dieser Schnittebene (in Fig. 17 sind die Messpunkte 2 und 3 nebeneinander bezeichnet, um sie überhaupt sichtbar zu machen. Korrekterweise müssten sie in dieser Figur aufeinander fallen). Seitlich setzt mit Hilfe einer Messingmuffe an das blossgelegte Rohrstück eine Bleiabzweigung an. Das Strassenbild zeigt ferner einen Anschluss an das dem Wasserrohr parallele in grösserer Entfernung von den Schienen und näher der Strassenoberfläche verlaufende Gasrohr sowie drei Bohrlöcher *B* I, *B* II, *B* III Diese Bohrlöcher waren etwa $1\frac{1}{2}$ m tief. Sie wurden mit Brunnenbohrern hergestellt und der Brunnenbohrer entfernt, ehe die Elektrode eingesetzt wurde. Messungen, bei denen man in das eiserne Brunnenrohr die Elektrode einführt, geben leicht gänzlich unverwendbare Werte. Denn das Metall des Brunnenbohrrohres leitet an die Einsatzstelle der Elektrode Strom aus dem ganzen vom Brunnenrohr durchschlagenen Gebiet, ändert mithin die Lage der Potentialisohypsen und schafft Spannungsverhältnisse an der Einsatzstelle der Elektrode, welche von dem ursprünglichen Zustande dieses Punktes verschieden sind.

Am 20. Mai kurz nach Mitternacht ausgeführte Beobachtungen ergaben zunächst:

1. Das Wasserleitungsrohr war gegen die Schiene um 0,01 bis 0,02 Volt positiv. Kräfte von dieser Kleinheit zwischen Schiene und Rohr sind als zufällig anzusehen und erfordern keine Beachtung.

2. Das Wasserleitungsrohr war gegen die Zinkelektrode, wenn sich deren Einsatzstelle befand bei

a) eins, positiv um 0,46 Volt,
b) zwei, „ „ 0,47 „
c) drei, „ „ 0,465 „
d) vier, „ „ 0,463 „

Auch wenn die Einsatzstelle der Elektrode an eine Reihe anderer Grubenpunkte gebracht wurde, ergab sich derselbe Wert. Wurden zwei Zinkelektroden benutzt, so ergab sich

e) eins gegen zwei positiv um 0,004 Volt,
f) zwei „ vier „ „ 0,000 „

Diese Zahlen zeigen das charakteristische Bild eines stromlosen Nachtzustandes der untersuchten Stelle. Um den beobachteten Wert für die Kraft des Eisens gegen das Zink auf

Fig. 17.

Fig. 18.

unsere Zählung zurückzuführen, ist von dem gemessenen Wert der Wert der Kette

Zink — Zinksulfatpaste — Dezinormalelektrode

zu subtrahieren. Dies liefert

$$0,46 - 1,1 = -0,64 \text{ Volt.}$$

Vergleichsweise haben wir ein Stück Strassburger Wasserleitungsrohr im Laboratorium in Karlsruher Leitungswasser gegen die Dezinormalelektrode gemessen. Wir fanden

$$-0,67 \text{ Volt.}$$

Anodische Polarisation dieses Rohrstückes im Laboratoriumsversuch in Leitungswasser verursachte beträchtlichen Angriff desselben.

Zur Sicherheit wurde auch ein quantitativer Versuch angestellt, bei welchem, analog zu der S. 61 beschriebenen Versuchsweise mit Seesand, eine Schmiedeeisenplatte in einem mit Strassburger Strassenerde gefüllten Trog anodisch benutzt wurde. Ein im selben Stromkreis befindliches Kupfervoltameter ergab 4,3 g Kupferniederschlag. Danach hätte die Anode theoretisch 3,9 g Eisen verlieren sollen, wenn sie völlig aktiv war. Sie verlor 4,0 g.

Mit den berichteten Nachtmessungen, die etwa eine Stunde nach dem Aufhören erheblicher Streckenbelastung und kurz nach dem Abstellen des Centralenstromes vorgenommen wurden, sind folgende Tagesmessungen, die am Nachmittag des 20. Mai ausgeführt wurden, zu vergleichen.

1. Das Wasserleitungsrohr zeigte gegen die Schiene

+ 0,73 bis + 0,85 im Mittel + 0,8 Volt.

2. Das Wasserleitungsrohr zeigte gegen die Zinkelektrode, wenn sich deren Einsatzstelle befand bei:

a) eins, + 0,68 Volt [— 0,42],
b) zwei, + 0,75 „ [— 0,35],
c) drei + 0,75 bis 0,97
im Mittel + 0,86 Volt [— 0,24],
d) vier, + 0,63 bis + 0,68
im Mittel + 0,67 Volt [— 0,43].

Die auf unsere Zählung (gegen die Dezinormalelektrode) umgerechneten Werte in Volt stehen in eckigen Klammern neben den Messdaten.

Die Spannungsschwankungen rühren von der wechselnden Strombelastung der Schienen her.

Aus dem Umstande, dass kleine Werte (+ 0,68 Volt) bei Messstelle eins und vier, grosse bei Messstelle drei auftreten, folgt, dass positiver Strom in der Richtung 1 ⟶ 2 ⟶ 3 ⟶ Schiene fliesst. Denn ein in dieser Richtung fliessender Strom macht das schon im Ruhezustand gegen die bei Punkt 1, 2, 3 eingesetzte Zinkelektrode positive Rohr stärker positiv.

Die Potentialdifferenz Rohr — Zinkelektrode im Messpunkt eins ist am Tage, wie man sieht, um + 0,22 Volt grösser als bei Nacht. Daraus geht hervor, dass das Wasserleitungsrohr bei Tage anodische Polarisation erfährt.

Denken wir statt der Zinkelektrode eine Dezinormalelektrode, so würde das Rohr am Tage noch immer — 0,42 Volt gegen dieselbe zeigen, wenn sie am Messpunkte eins eingesetzt wäre. Das Rohr ist also nicht passiv sondern aktiv.

Die mit der Zinkelektrode in den Messpunkten eins und vier beobachteten Werte sind fast identisch. Eine Ausbreitung der Stromlinien über die Strasse, welche dazu führte, dass auch von der den Schienen abgekehrten Seite dem Wasserrohre Strom zuflösse, findet also nicht in erheblichem Betrage statt.

Der Messpunkt eins ist um 0,07 Volt positiv gegen den Messpunkt zwei, dieser ist um 0,11 Volt positiv gegen den Messpunkt drei. Es entfallen also auf die einzelnen Etappen des Stromweges:

Spannungsverbrauch beim Uebergang von der Schiene zum Erdreich bei drei	0,40 Volt,
Spannungsverbrauch in der $1\frac{1}{2}$ m hohen Erdschicht zwischen drei und zwei	0,11 „
Spannungsverbrauch zwischen zwei und eins	0,07 „
Anodische Polarisation des Rohres	0,22 „
	0,80 Volt.

Aus den angeführten Tag- und Nachtmessungen ist leicht zu berechnen, dass zwischen der Schiene und der bei Messpunkt drei eingesetzten Tastelektrode eine Spannungsdifferenz von 0,06 Volt zu erwarten war, bei welcher die Schiene die positive Elektrode gegen das Zink darstellte. Die direkte Messung ist vergleichsweise schwierig genau auszuführen, weil die Spannungsschwankungen, die zwischen Rohr und tief gelegenen Messpunkten relativ klein sind, zwischen Schiene und hoch gelegenen Messpunkten sehr erheblich sind. Wir fanden die Schiene in der Tat etwa + 0,1 Volt gegen das Zink, was als befriedigende Bestätigung gelten darf.

An dem Wasserleitungsrohr war kein Angriff zu konstatieren.

Diese Tatsachen sind in verschiedener Hinsicht belehrend. Sie zeigen, dass das Wasserleitungsrohr dauernd Strom abgibt, der es um 0,22 Volt anodisch polarisiert, ohne es passiv zu machen. Wenn es trotzdem nicht angegriffen erscheint, so wird dies durch die Betrachtungen verständlich, die wir über die Dichte des Stromes und die Grösse des elektrochemischen Aequivalentes in § 1 vorgebracht haben. Man sieht ferner, dass im Erdreich ein Spannungsgefälle von dem Rohr zu den Schienen stattfindet und dass die Schwankungen der Spannung an den einzelnen Messpunkten um so stärker sind, je näher diese Messpunkte den wechselnd mit Strom belasteten Schienen liegen. Wenn die Spannungsschwankungen um so stärker gedämpft erscheinen, je mehr wir uns von den Schienen ausgehend dem Rohre nähern, so lässt sich dies leicht versinnlichen, wenn wir uns statt des Stromweges einen mit Sand gefüllten Kasten als Weg eines Wasserstromes denken. Hat der Kasten am unteren Ende einen Auslass, während am oberen bald grössere, bald kleinere Wasserdrucke angewandt werden, so werden die Druck-

schwankungen in den tieferen Zonen des Kastens immer weniger nachweisbar werden, weil der bei höherem Drucke beschleunigte Wasserfluss durch die Sandmasse auch mehr Druckverbrauch in den oberen Schichten bedingt.

Die Messungen wurden am 22. Mai, nachmittags, weitergeführt. Inzwischen hatten sich freilich die Verhältnisse etwas geändert, denn es war ein Wolkenbruch niedergegangen, welcher die Grubenränder abgewaschen hatte und das auf der Grubensohle vorher freiliegende Rohr mit Wasser und Erdreich verschüttet hatte. Die Kontaktschneide wurde deshalb auf die Schiene gesetzt und die Tastelektrode so gut wie möglich an Stellen gebracht, welche den früheren Messpunkten eins, zwei, drei entsprachen.

Die Schiene erwies sich gegen Tastelektrode bei 1 + 0,08 bis + 0,5, Mittel + 0,2 bis 0,3 Volt; bei 2 + 0,00 bis > + 0,2 Volt, gelegentlich Schiene negativ; bei 3 + 0,16 bis — 0,14 Volt, Schiene meist positiv.

Diese Daten zeigen, dass nach wie vor positive Elektrizität vom Rohr zur Schiene durch das Erdreich fliesst. Der Messpunkt zwei ist wie früher im Mittel um etwas mehr als 0,1 Volt positiv gegen den Messpunkt drei, der Messpunkt eins ist ebenfalls positiv gegen zwei. Dagegen ist die Schiene nunmehr etwas unedler als früher, sei es, weil ihre kathodische Polarisation, sei es, weil der Widerstand an der Schienenbasis zwischen Schiene und Messpunkt drei gewachsen ist. Ein solches Wachsen des Widerstandes ist gut erklärlich, wenn man überlegt, dass das beim Wolkenbruch auffallende Wasser die oberste Schicht des Bodens geradezu auswächt und ihre leitenden Bestandteile in die Tiefe schwemmt.

Um die weiteren an den drei (an diesem Nachmittag erst geschlagenen und benutzten) Bohrlöchern (I, II, III) gemachten Beobachtungen zu verstehen, ist es nützlich, sich vorzustellen, das die Hauptrichtung des elektrischen Stromes in der Erde durch eine Gerade darstellbar ist, welche durch drei aufeinander senkrechte Koordinaten festgelegt werden kann. Wir nehmen eine Koordinatenachse vertikal, die beiden anderen horizontal, und zwar die eine längs der Strasse und die andere senkrecht zur Strassenlängsrichtung. Strombewegung in der vertikalen Richtung haben wir zwischen den Messpunkten zwei und drei zur Genüge konstatiert. Die Strombewegung in der senkrecht zur Strassenlängsrichtung gelegenen Horizontalen wird hingegen durch den Unterschied der Spannung in den Messpunkten eins und zwei nur mit einer gewissen Einschränkung dargestellt, da hier das abzweigende Bleirohr in der Grube die Möglichkeit einer Deformation der Stromlinien bringt. Zwar haben wir bereits am 20. Mai, nachmittags, die Messspitze gelegentlich statt auf das Wasserrohr auf das Bleiansatzrohr gedrückt, während sich die Tastelektrode im Messpunkt drei befand, ohne einen deutlichen Unterschied zu finden, aber bei den Spannungsschwankungen mochte ein kleiner Unterschied uns füglich entgangen sein. Wenn wir aber die Tastelektroden in die drei gleich tiefen Bohrlöcher einsetzten, so mussten sich die beiden Horizontalkomponenten der Erdstromrichtung deutlich kennzeichnen. Wir fanden:

B I gegen B II : + 0,057 Volt,
B I „ B III : + 0,15 „

Die Komponente in der Strassenlängsrichtung ist also sehr schwach, sie beträgt auf etwa 17 m nur 0,057 Volt. Sie zeigt, dass die Hauptrichtung des vom positiven Rohr zu den Schienen abfliessenden elektrischen Stromes nicht ganz, aber doch nahezu in eine Vertikalebene fällt. Es findet nur schwache Schrägrichtung nach der Seite des Elektrizitätswerkes hin statt.

Das Bohrloch II ist gegen Bohrloch III positiv um + 0,093 Volt. Beide liegen nicht genau in derselben zur Strassenlängsrichtung senkrechten Ebene. Aber die Abweichung ist nicht erheblich. Jene 0,093 Volt geben also mit guter Annäherung die dritte Horizontalkomponente des Erdstromes. Sie richtet sich nach der (in Fig. 17) rechten Strassenseite hinüber. Das ist vollkommen natürlich, denn die Schienen liegen auf der rechten Strassenseite, das Wasserrohr in der Mitte und das Gasrohr ganz links. Die Bohrlöcher I und II aber sind in einer Vertikalebene geschlagen, welche in der Nähe des Wasserrohrs liegt. Die Hauptrichtung des vagabundierenden Stromes stellt also eine Linie dar, welche von dem Wasserrohr nach den Schienen schief aufsteigt und ein klein wenig in der Strassenlängsrichtung nach dem Elektrizitätswerke zu geneigt ist. Denken wir uns statt der Strasse einen sandgefüllten langen Kanal, auf dessen Boden zwei den Gas- und Wasserrohren entsprechende Auslassschlitze nahe der linken Wand, auf dessen Oberseite ein den Schienen entsprechendes, durchlöchertes Wasserdruckrohr sich befindet, vergleichen wir die negative Elektrizität mit dem Wasser, das Elektrizitätswerk mit einer Wasserdruckpumpe, so wird in unserem Kanal genau die von uns gefundene Hauptströmungsrichtung des Wassers zu gewärtigen sein, wenn wir noch die den elektrischen Verhältnissen entsprechende Bedingung hinzunehmen, dass der Wasserdruck in dem gelochten Zuspeisrohre an der Kanaloberseite mit der wachsenden Entfernung gegen die Wasserdruckpumpe von Loch zu Loch etwas fällt.

Wir haben noch eine Reihe von Hilfsmessungen an derselben Stelle im unmittelbaren Anschluss an die angeführten vorgenommen. So haben wir z. B. konstatiert, dass das Wasserrohr gegen das Gasrohr + 0,01 bis + 0,03 Volt, die

Tastelektrode in *BI* gegen das Gasrohr + 0,67 Volt zeigte.

Wir wollen indessen bei diesen kleineren Einzelheiten nicht verweilen, da sie den Hauptergebnissen nichts Wesentliches hinzufügen.

Nachdem wir an diesem ersten Strassenpunkt ein gut verfolgbares Spannungsgefälle vom Rohr zur Schiene, deutliche Stromabgabe des Rohres bei aktivem Zustande desselben und zugleich Fehlen jedes sichtbaren Angriffs und jeder Nachricht über frühere elektrolytische Anfressungen konstatiert haben, wollen wir des Gegensatzes wegen Untersuchungen an einer zweiten Stelle der Stadt erwähnen, an der tatsächlich erhebliche Rohrzerstörungen stattgefunden hatten, so dass das Wasserleitungsrohr dort abgeschnitten und ein neues neben den Stumpf des alten hatte verlegt werden müssen. An dieser Stelle haben wir lange nach einem erheblichen von der Strassenbahn veranlassten vagabundierenden Strom gesucht, ohne dafür Anzeichen zu finden. Es war am Bürgersteig eine Grube ausgehoben worden, auf deren Sohle der Stumpf des alten zerfressenen Wasserrohrs und dicht daneben das neue Ersatzrohr blossgelegt war. Diese Rohre liefen in der Strassenlängsrichtung gleich den Schienen, welche an der dem Bürgersteige abgekehrten Seite unserer Grube entlang führten.

In der Erdwand der Grube auf der Schienenseite liess sich bei Tage während des Betriebes nur ein recht kleines, meist positives Spannungsgefälle nachweisen, welches einen geringen, meist positiven Strom von dem Wasserrohr zu den Schienen annehmen lässt. Die Messelektrode nahe unter der Schienenbasis war gegen die Messelektrode auf der Grubensohle je nach dem Verkehr der elekrischen Wagen — 0,08 bis + 0,02 Volt.

In der Strassenlängsrichtung sind wir mit Bohrlöchern 60 m nach der einen, 10 m nach der anderen Seite gegangen, wir haben anderseits senkrecht zur Längsrichtung der Strasse ein Bohrloch an dem gegenüberliegenden Bürgersteig und in entgegengesetzter Richtung eine Grube in der nächsten Parallelstrasse benutzt. So haben wir in allen vier Richtungen der Windrose nach horizontal der Schadenstelle zufliessender, negativer Elektrizität gefahndet, schliesslich auch durch Hinabbringen eines Loches an unserer Untersuchungsstelle bis auf das Grundwasser den Zustand in tieferen Erdschichten untersucht, da der Zufluss direkt von den Schienen herab offenbar recht gering war. Wir fanden überall ungemein kleine, schwer verfolgbare Gefälle. Nur eine charakteristische Tatsache ergab sich bei der Messung Setzte man die Tastelektrode unmittelbar neben den beiden Wasserleitungsrohren (dem neuen und dem abgeschnittenen alten) an der Grubensohle ein, so zeigte sich eine Spannung des Eisens gegen das Zink von + 0 39 Volt (oder, bezogen auf die Dezinormalelektrode, — 0,71 Volt), während die Einsetzung der Tastelektrode an allen übrigen Messpunkten Werte der Spannung gegen das Rohr ergab, die von + 0,47 bis + 0,55 Volt betrugen. Dieser Zustand bestand aber bei Tage sowohl wie in der Nacht. Wenn er von einem Stromfluss bedingt war, so hing dieser Stromfluss also gewiss nicht mit dem Betriebsstrom der Strassenbahn zusammen.

Das Auftreten eines bei Tage wie bei Nacht bestehenden Spannungsgefälles im Erdreich haben wir auch sonst noch bei anderen Untersuchungsstellen bemerkt. In einem Falle handelte es sich z. B. um eine Strasse, in welcher das Grundwasser so dicht unter der Schienenbasis stand, dass das Abteufen einer Grube bis auf das Wasserrohr hinab nicht möglich war. Die Spannung wurde zunächst zwischen einem Hydranten und einer Schiene gemessen und betrug bei Tag 0,0 bis 0,7 Volt, meist 0,1 bis 0,5 Volt (Hydrant positiv), bei Nacht war sie Null. Das Wasserrohr lief den Schienen parallel. Es wurden nun rechts und links von den Schienen zwei Reihen von Bohrlöchern parallel zu den Schienen geschlagen. Es fand sich dann durch Einsetzen der Tastelektroden in diese Bohrlöcher ein unter einem Winkel von 45° gegen die Schienenrichtung verlaufendes Horizontalgefälle der Spannung im Erdreich zwischen zwei Bohrlöchern, von denen das eine der rechten, das andere der linken Reihe angehörte. Dieses Gefälle betrug bei Tage 0,07 und bei Nacht 0,05 Volt. Die Durchmessung der übrigen Bohrlöcher brachte keine nähere Aufklärung. Die Spannung Hydrant — Zinkelektrode betrug bei Tage, in welches Bohrloch auch die Zinkelektrode gesetzt wurde, + 0,44 bis + 0,52 Volt oder, auf die Dezinormalelektrode bezogen, — 0,66 bis — 0,58 Volt. Bei Nacht war sie + 0,50 bis + 0,55 Volt, also umgerechnet — 0,60 bis — 0,55 Volt. Es war also ein positives Spannungsgefälle vom Rohr zu den Schienen vorhanden, welches von den Strassenbahnströmen herrührte. Das Rohr war aktiv und seine anodische Polarisation sehr viel geringer, als an der Messstelle, die wir in Fig. 17 und 18 dargestellt und an der Hand dieser Figuren besprochen haben. Es bestand ferner ein Horizontalgefälle der Spannung im Erdreich, das wir nicht näher aufklären konnten, das aber sicherlich nicht von der Strassenbahn herrührte, da es bei Tage wie bei Nacht bestand.

Die Aufklärung solcher im Erdreich auftretender Spannungsdifferenzen durch Messungen ist immer mit Schwierigkeiten verknüpft. Die örtlichen Verhältnisse (Häuser, Bürgersteige) bereiten den Grabarbeiten Hindernisse, Strassenbahnbetrieb, Strassenverkehr und Witterungsverhältnisse beschränken durch ihren Wechsel die Reproduzierbarkeit der Beobachtungen. Ob

etwa innerhalb der Häuser geerdete Elektrizitätsquellen vorhanden sind (Akkumulatorenbatterie) ist häufig nicht zu ermitteln.

Wir erwähnen noch einen vierten Punkt, in dem zwischen Schienen und Wasserrohr eine zwischen den äussersten Grenzen von + 0,13 Volt und — 0,13 Volt beim Strassenbahnbetrieb ziemlich regelmässig hin- und herschwankende Spannung bestand. Die Verhältnisse im Erdreich und zwischen Erdreich und Wasserrohr bei solch kleinen Spannungen sind von Interesse im Hinblick auf die im ersten Paragraphen behandelte theoretische Frage, ob es eine von Null verschiedene Angriffsspannung im System Schienen — Erdreich — Rohr gibt. Gesetzt, dass ein solcher Schwellenwert existiert, der grösser als 0,13 Volt ist, so musste erwartet werden, dass im Erdreich zwischen Schienen und Rohr kein Spannungsgefälle, dagegen zwischen Rohr und benachbartem Erdreich deutliche Spannungsschwankungen auftreten würden. Denn das charakteristische Merkmal einer zur fortlaufenden Elektrolyse unzureichenden Spannung ist ja, dass durch Bewegung winzig kleiner Elektrizitätsmengen Gegenkräfte an den Elektroden hervorgebracht werden, welche den äusseren Kräften entgegengesetzt gleich sind. Gesetzt, dass hingegen ein solcher Schwellenwert der Angriffsspannung nicht besteht, so werden die Spannungsschwankungen in dem Erdreich deutlich nachweisbar sein, indem — je nach dem Vorzeichen der Schienen — deutliche anodische, bezw. kathodische Stromimpulse von der Schiene zum Rohr verlaufen. Bei der Kleinheit der treibenden Spannungsdifferenz werden diese Ströme aber auch sehr klein sein und merkliche Schwankungen der Potentialdifferenz Rohr | Erdreich nicht hervorbringen. Das Eisen wird sich ihnen gegenüber annähernd unpolarisierbar verhalten. Die Beobachtung lehrte, dass der zweite Fall gegeben war. Es war, wie in früher beschriebenen Fällen, eine Grube ausgehoben worden, an deren Boden das Wasserrohr blosslag. In der vertikalen Grubenwand nächst den Schienen liess sich mit den Tastelektroden ein dem Vorzeichen nach mit dem Bahnbetrieb wechselndes Spannungsgefälle, wenn auch nur in Höhe von wenigen Centivolt, gut verfolgen. Das Eisenrohr an der Grubensohle zeigte hingegen gegen die unmittelbar benachbart eingesetzte Tastelektrode stets + 0,45 bis + 0,46 Volt, also umgerechnet auf die Dezinormalelektrode — 0,64 bis 0,65 Volt. Dieser nur innerhalb 0,01 Volt pulsierende Wert ist aber fast ganz derselbe, den wir an der ersten hier beschriebenen Untersuchungsstelle als Nachtwert der Potentialdifferenz Wasserrohr — Zinkelektrode kennen gelernt haben.

Wir haben nicht die Absicht, die Verhältnisse der Stadt Strassburg hinsichtlich der Rohrzerstörungen hier näher zu erörtern. Wir erwähnen nur der Vollständigkeit wegen, dass Herr Dr. Schumacher an verschiedenen Stellen die Kohlensäure im Boden auf unseren Wunsch bestimmt und 1 % bis 8 % in der aus $1\frac{1}{2}$ m Tiefe aus dem Boden herausgeholten Grundluft gefunden hat. Das Erdreich der Strassen ist auf Gehalt an löslichen Salzen von Herrn Professor Eitner untersucht worden, ohne dass eine irgend ungewöhnliche Menge sich gefunden hätte. Die Möglichkeit von Angriffen, die auf gewöhnlichem, chemischen Wege und nicht durch Strassenbahnströme zu stande kommen, war aber nach der Art des Bodens jedenfalls nicht auszuschliessen.

Wir hoffen hingegen, durch die Darstellung einiger Messergebnisse deutlich gemacht zu haben, dass die unpolarisierten Tastelektroden ein nützliches Werkzeug für die Verfolgung vagabundierender Ströme sind. Wir wollen nicht versäumen, hinzuzufügen, dass wir einmal einen Strassenpunkt gefunden haben, bei dem die Spannung Rohr — Schiene so rasch und so stark schwankte, dass wir mit unserer auf das Kompensationsverfahren angewiesenen Anordnung keinen maassgeblichen Mittelwert mehr für die Spannungsschwankungen in der Erde finden konnten. Zwischen dem Wasserrohr und Erdpunkten, die dicht daneben lagen, konnte indessen mit der Tastelektrode auch in jenem Falle gemessen werden, da in dieser Tiefe die Schwankungen durch den Erdwiderstand gedämpft waren. Die Spannung Rohr — Zinkelektrode variierte dort nur von + 0,48 bis + 0,67 Volt und kennzeichnete damit zugleich den aktiven Zustand und — durch die im Werte + 0,67 Volt zum Ausdruck kommende anodische Polarisation — die zeitweilige erhebliche Abgabe positiven Stromes vom Rohr an das Erdreich. Auch hier also waren die Tastelektroden nicht ohne Nutzen.

Es erscheint uns erwünscht, solche Beobachtungen unter Mitbenutzung von Erdcoulombmetern fortzusetzen. Darüber soll dann später berichtet werden.

Wenn wir nach dem Eindruck, den uns unsere Beobachtungen und die älteren literarischen Angaben gemacht haben, ein vorläufiges Urteil in der Sache aussprechen sollen, so kann es nur dahin gehen, dass wir an ausgebreitete Gefährdung der Rohre bei Spannungsdifferenzen von 1 Volt und weniger zwischen Rohr und Schiene nicht glauben, wenn auch hier und da wohl zufolge abnorm hoher Bodenleitfähigkeit trotzdem lokale Angriffe durch den vagabundierenden Strom der Strassenbahnen auftreten mögen. Unabhängig von den vagabundierenden Strömen der Strassenbahnen werden natürlich immer wieder Rohrzerstörungen vorkommen, wie sie von jeher vorgekommen sind.

Unser näheres Interesse an den Rohrzerstörungen durch vagabundierende Ströme geht auf lehrreiche Besprechungen zurück, welche der eine von uns seit Jahren gelegentlich mit Herrn Geh. Hofrat Dr. H. Bunte über die diesem Gegenstand gewidmeten Bestrebungen und Auffassungen der Elektrotechniker und der Gas- und Wasserfachmänner gehabt hat. Die Ausführung der Messungen in Strassburg ist auf ausdrückliche Anregung und mit besonderer Unterstützung von Herrn Bunte von uns unternommen worden, da die Rohrzerstörungen in dieser Stadt ein akutes technisches Interesse besassen. Wir haben uns dabei vielfach der eifrigen Mitwirkung von Herrn Besig, dem Elektrotechniker der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, erfreut. Der Ingenieur des städtischen Wasserwerks Strassburgs, Herr Bresch, hat uns auf das freundlichste durch Vornahme von Erdarbeiten und Erteilung von Auskünften unterstützt. Die Herren Professor Thiele und Dr. Kohlschütter haben uns aus dem chemischen Institut der Strassburger Universität Apparate geliehen. Allen diesen Herren sprechen wir unseren herzlichen Dank aus.

Karlsruhe, 18. Dezember 1905.

(Eingegangen: 19. Dezember.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin. D. R.-P. Nr. 162785, Kl. 40c. Patentiert vom 21. 11. 03 ab, ausgegeben am 14. 10. 05. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von **Zink** aus Sulfatlösungen. Die Zinkschwammbildung wird begünstigt durch Verunreinigungen des Elektrolyten und Mitabscheidung dieser verunreinigenden Metalle, sowie durch Bildung von Zinkwasserstoff. Erf. will dem durch Anwendung einer sehr kleinen Anode (150 Amp/qm Kathodenstromdichte, 3000 bis 7500 Amp/qm Anodenstromdichte) entgegenwirken. Entweder wird die Anode klein gemacht oder durch Ansätze mit hervorragenden Stellen versehen, an denen sich die Stromlinien häufen. Dadurch wird die Bildung von S_2O_8'' und O_3 begünstigt, die beide die Mitausscheidung des H verringern. Erf. erhält dadurch kristallinisches, vollständig dichtes, schwamm- und knospenfreies Elektrolytzink. Ein weiterer Vorteil ist die Anwendbarkeit von Pt als Anode, welches bei Benutzung grosser Elektroden eine zu hohe Amortisationsquote bedingt, die aber bei Benutzung dieser kleinen Elektroden fast vollkommen verschwindet. H. D.

Ludwig Schröder. D. R.-P. Nr. 166318, Kl. 21b. Patentiert vom 2. 4. 05 ab, ausgegeben am 18. 12. 05. Sicherheitseinrichtung für Sammlerräume, in denen Sammlerbatterieen von hoher Spannung aufgestellt sind. **(Akkumulator.)** Das Patent ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem gewissen Abstand von der Wand isolierte Verkleidungen angebracht werden, damit die Akkumulatorenwärter nicht durch gleichzeitige Berührung von Wänden und andern auf hohen Potentialen befindlichen Gegenständen verletzt werden könnten. H. D.

W. C. Heraeus. D. R.-P. Nr. 166319, Kl. 21h. Patentiert vom 12. 8. 04 ab, ausgegeben am 15. 12. 05. Elektrisch **geheizte Gefässe** (Muffeln, Tiegel und dergl.) mit auf die Wandungen aufgekittetem Heizwiderstand. Die mit spiralförmig umwundenem Platindraht erhitzten Oefen leiden an dem Uebelstand, dass die Stellen, welche kleine Fehler haben oder dünner geraten sind wie andere, besonders stark erwärmt werden, wodurch der Draht an diesen Stellen leicht entzwei geht. Erf. vermeidet dies, indem er statt des Drahtes Streifen von Platindrahtnetz spiralförmig um die zu heizenden Röhren wickelt. Wenn im Drahtnetz eine Stelle schwach ist, so wird sie entsprechend dem Ohmschen Gesetz durch die anderen Drahtnetzteilchen entlastet. Ein weiterer Vorteil ist, dass infolge der Querdrähte die Wärme auf der Oberfläche besser verteilt wird, und dass ferner das Drahtnetz sich leicht mittels geschmolzener oder gesinterter Ueberzüge auf der Wand des Gefässes befestigen lässt. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 11. Januar 1906:

12d. H. 31577. Schleuder zum Scheiden von Flüssigkeiten von darin schwebenden festen Bestandteilen. C. G. Haubold jun., Chemnitz. 24. 10. 03.

12m. C. 12617. Verfahren zum Aufschliessen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten; Zus. z. Pat. 163814. Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg. 29. 3. 04.

12o. K. 27217. Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon und dessen Homologen durch Kondensation von Citral mit Aceton und dessen Homologen bei Ausschluss von Wasser. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 18. 4. 04.

12o. S. 21166. Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride. R. Sommer, Wien. 24. 5. 05.

21g. L. 21159. Radiumpräparat. H. Lieber, New York. 20. 9. 04.

30f. E. 10304. Verfahren zur Herstellung elastischer Schutzblenden gegen die schädlichen Einwirkungen der Röntgen- und radioaktiven Strahlen bei therapeutischen Behandlungen. Elektrotechnisches

Laboratorium Aschaffenburg, Spezialfabrik von Röntgen-Apparaten, Friedrich Dessauer, Aschaffenburg. 24. 9. 04.

Vom 15. Januar 1906:

12i. C. 13508. Verfahren zur Darstellung von Alkaliperboraten. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 27. 3. 05.

12p. B. 36207. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22. 1. 04.

21b. L. 21399. Verfahren zur Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalls der positiven nach der negativen Polelektrode gemäss Patent 149730 bei regenerierbaren Primärelementen oder Sammlern; Zus. z. Pat. 149730. L. Löwenstein, Aachen. 8. 8. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 15. Januar 1906:

21b. L. 18430. Verfahren zur Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalls der positiven nach der negativen Polelektrode gemäss Patent 149730 bei regenerierbaren Primärelementen oder Sammlern; Zus. z. Pat. 149730. 22. 5. 05. Von neuem bekannt gemacht unter L. 21399. Kl. 21b.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 15. Januar 1906:

12i. 168271. Verfahren zur Darstellung eines hochprozentigen Magnesiumsuperoxyds. A. Krause, Berlin. 27. 7. 01.

12i. 168272. Verfahren zur Herstellung von Nitriten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20. 2. 03.

12o. 168229. Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 16. 10. 04.

12o. 168273. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30. 4. 03.

12o. 168291. Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung. J. Walter, Genf. 28. 10. 04.

12p. 168292. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14. 4. 04.

12p. 168293. Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1, 3-Dimethylxanthin, bezw. 1, 3, 7-Trimethylxanthin und Baryumsalicylat. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8. 3. 05.

12q. 168115. Verfahren zur Darstellung von *p*-Dioxydiphenyl-*p*-naphtylendiamin; Zus. z. Pat. 158077. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 12. 6. 04.

21b. 168296. Einrichtung zum gemeinschaftlichen Füllen und Entleeren der Zellen von galvanischen Batterieen. P. J. Kamperdyk, New York. 31. 12. 03.

21b. 168297. Thermoelement für pyrometrische Zwecke unter Verwendung von Kohle als Elektrodenmaterial. S. Kokosky, Berlin. 10. 5. 04.

22e. 168302. Verfahren zur Darstellung von Indigo, bezw. dessen Leukoverbindungen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19. 5. 05.

31c. 168391. Verfahren zur Herstellung von Kupfer oder anderen Metallen unter Luftabschluss in dichter, blasenfreier Beschaffenheit. Heinrich Pfaffenberger, Nürnberg. 22. 7. 02.

45l. 168367. Verfahren zum Befördern des Pflanzenwachstums. Gesellschaft für Elektrokultur, G. m. b. H., Frankfurt a. M. 27. 5. 05.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

335907. Nodon. 20. 2. 04. Procédé de fabrication nouvelle des métaux par ionisation. Homogene metallische Verbindungen will Erfinder erhalten, indem er Metallsalze mit einem elektronegativeren Metall als Kathode elektrolysiert; z. B. scheidet er aus $MgCl_2$ oder MgF_2 mit einer Kathode aus geschmolzenem Al das Mg aus. Als Anode dient Graphit. H. D.

335972. Campagne. 22. 2. 04. Procédé de fabrication de sels métalliques et de régénération de bains électrolytiques. Das Verfahren betrifft die Verarbeitung von reinem Metall oder Metalllegierungen. Die in Platten gegossene Legierung kommt in eine halb gesättigte Na_2SO_4-Lösung. Zwischen die Platten bringt man eine Bleiplatte als Kathode, die nötige Spannung beträgt zwischen 1 und 2 Volt, Anodenstromdichte ist 100 Amp/qcm. Man erhält Hydroxyde, die durch CO_2 in Karbonate umgewandelt werden können oder durch andere Säuren in die betreffenden Salze. Dies Verfahren ist auffallend oft erfunden worden. H. D.

336331. Schiele. 5. 3. 04. Procédé de transmutation des métaux. Dieser höchst geniale Gedanke besteht darin, dass Metallsalze mit KCN gefällt werden und dann durch Elektrolyse in ein anderes Metall umgewandelt werden. Mit diesem Verfahren ist es dem Erfinder gelungen, Kupfer und Nickel in Silber umzuwandeln. Vielleicht gelingt es dem Verf., auch ein Patent auf die Reaktion $A + Cu = Au + C$ zu erhalten. H. D.

336376. Société électrométallurgique française. 7. 3. 04. Procédé électrique pour l'extraction du nickel de la garniérite et autres minerais. Der Vorgang besteht in der Behandlung einer Mischung von Nickelerz mit Kohle im elektrischen Ofen, wodurch die Nickelschmelze ihr S und Si verliert. Dann wird zwecks Anreicherung die Schmelze oxydierend raffiniert. H. D.

336403. Keller. 8. 3. 04. Perfectionnements aux fours électriques. In diesem Ofen stehen die beiden Elektroden in verschiedenen Räumen, die unten miteinander kommunizieren, so dass der gesamte Strom durch die in diesem Verbindungsgang befindlichen Stoffe hindurch muss. Oben an dem Gang befindet sich, damit man dazu kann, ein Stöpsel, und wenn nötig eine Düse zum Einblasen von Luft oder Gas. H. D.

336705. Société Electrométallurgique française. 16. 3. 04. Procédé de désoxydation et de désulfuration de l'acier. CaC_2 oder Si oder irgend ein anderes Reduktionsmittel wird der Schlacke zugesetzt, um eine vollkommenere Sauerstoffentfernung aus dem Stahl zu erreichen. Ref. ist nicht der Ansicht, dass dieses Verfahren neu ist. H. D.

337320. Auer von Welsbach. 14. 8. 04. Alliages pyrophores pouvant servir à l'allumage et à l'éclairage. Es handelt sich um Legierungen aus seltenen Erden und den Metallen Fe, Ni, Co. Die Legierungen sollen sehr pyrofor sein, so dass sie beim Schlag oder beim Kratzen u. s. w. lebhafte

Funken geben. Zur Herstellung wird das aus einem Schmelzbade elektrolytisch abgeschiedene Metall noch in der Zersetzungszelle mit *Fe* oder einem anderen geeigneten Metall in fein zerteiltem Zustande versetzt. H. D.

337607. Siemens et Halske. 18. 4. 04. Procédé pour la production de corps homogènes en tantale ou en d'autres métaux peu fusibles. Das Metallpulver wird zunächst stark gepresst und dann ein Strom hindurch geschickt, der es zum Sintern und schliesslich zum Schmelzen bringt. Dasselbe lässt sich auch erreichen, wenn man die Stücke als Elektrode eines Lichtbogens benutzt. H. D.

337712. Siemens et Halske. 22. 4. 04. Procédé de production d'un protoxyde de nickel convenant à la réduction dans le four électrique. Nickelhydrat oder Karbonat, welches man durch Fällung aus Nickelsalzlösungen erhalten hat, wird erst calciniert und dann noch heiss ins Wasser eingetragen, wodurch es die anhaftenden Alkali- oder Erdalkalisalze sehr leicht los wird. H. D.

BÜCHERSCHAU.

Praktische Anleitung zur Maassanalyse. Von Privatdozent Dr. **A. Gutbier** und Dr. **L. Birckenbach**, Erlangen. 86 Seiten. Verlag von Max Mencke, Erlangen. 1905. Preis 2 Mk.

Das kleine Buch ist für den Gebrauch im Laboratorium bestimmt und setzt, wie Verff. im Vorwort sagen, die Unterweisung durch den Dozenten und zum eingehenden Studium die Benutzung von Lehrbüchern voraus. Soweit der Referent nach dem Durchblättern beurteilen kann, sind die vielen, zu den einzelnen Kapiteln gegebenen und durchgerechneten Beispiele gut gewählt. Nach Ansicht des Ref. würde es praktischer gewesen sein, in der Rechnung so spät wie möglich auf die Gewichtseinheit überzugehen und die Rechnung möglichst bis zum Schluss mit Gramm-Molekülen durchzuführen. Abgesehen davon, dass alle Rechnungen dadurch vereinfacht werden, dürfte ein solches Verfahren auch didaktisch vorteilhafter sein. H. D.

The Electrician Electrical Trades' Directory and Handbook. 24. Jahrgang. 1906. (Elektrotechnisches Adress- und Handbuch.)

Das Handbuch enthält Adresse, Namen und Beruf von Fachgenossen und elektrotechnischen Firmen, sowie Titel mit Herausgeber und Verlag der Zeitschriften. Die Namen sind ausser nach dem Alphabet auch nach den Fabrikaten geordnet, die die Firmen liefern. Um möglichste Vollständigkeit zu erreichen, bittet der Herausgeber (Salisbury Court, Fleet Street, London) die Fachgenossen um Angabe von Namen, Beruf und Adresse. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Akademie der Wissenschaften). Prof. Dr. P. Drude wurde zum ordentlichen Mitglied und Professor Henry Le Chatelier zum korrespondierenden Mitglied ernannt; der hochverdiente französische Forscher ist nicht Mitglied der Academie des sciences in Paris!

Danzig. Der Grossherzog von Oldenburg wurde zum Ehrendoktor ernannt. — Der a. o. Prof. Dr. Zenneck (Physik) hat den Ruf als o. Professor nach Braunschweig angenommen.

Halle. Der Begründer der bekannten Fabrik für chemische Maschinen Wegelin & Hübner, Kommerzienrat Hübner, ist gestorben.

Karlsbad. Hier starb der Direktor der Bitterfelder Fabrik Griesheim-Elektron, W. Schroers, im Alter von 56 Jahren.

Innsbruck. Der Dozent für chemische Technologie Dr. J. Zehenter wurde zum a. o. Professor ernannt.

Leipzig. Die Mutter des verstorbenen Professor Schneider hat ihr Vermögen von 250000 Mk. der Universität zur Unterstützung der Dozenten, a. o. Professoren und Privatdozenten vermacht.

München (Deutsches Museum, früher Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik). Die Spinnerei St. Blasien in St. Blasien hat die erste in Deutschland aufgestellte Turbine, welche im Jahre 1834 in Gang kam, dem Deutschen Museum gestiftet.

Paris. Die Académie des sciences erteilte an die Chemiker Sabatier und Senderens den Jecker-Preis, A. Colson den La Caze-Preis und P. Lebeau den Bordin-Preis.

Wien (Universität). Dr. F. Ehrenhaft habilitierte sich für Physik.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1107. Brunner, Dr. Erich, Assistent am chemischen Institut, Greifswald, Kapaunenstrasse 21.
„ 1108. Weinstein, Geh. Regierungsrat Prof. Dr., Charlottenburg, Werner Siemens-Str. 27/28.

Adressenänderungen.

Nr. 524. Knoblauch, jetzt: München, Herzog Heinrichstrasse 13.
„ 657. Oppenheimer, jetzt: Mainz, Uferstrasse 51.
„ 862. Gyr, jetzt: Zug, Schweiz.
„ 863. Erlenbach, jetzt: Greppin, Greppinwerke.
„ 918. Fulda, jetzt: Griesheim a. M.
„ 951. Weber, jetzt: Winterthur (Schweiz), Schützenstrasse 37.
„ 1014. Werner, jetzt: Baden-Baden.
„ 1036. Pizzighelli, jetzt: Zürich, Chemiegebäude des Eidgen. Polytechnikums.
„ 1053. Weyl, jetzt: Dr. ing.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 2. Februar 1906. Nr. 5. (S. 77—96.)

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER INNEREN REIBUNG UND IONENGESCHWINDIGKEIT, BEZW. DIFFUSIONSGESCHWINDIGKEIT.

Von *P. Walden*

In Fortführung meiner Studien über nichtwässerige Lösungsmittel habe ich nachweisen können, dass die in wässerigen Salzlösungen beobachtete Tatsache der nahezu gleichen Wanderungsgeschwindigkeit der drei Halogenionen Cl', Br' und J' auch in nichtwässerigen Solventien Geltung hat; wie in Wasser, so werden also auch in organischen Lösungsmitteln (z. B. Epichlorhydrin, Acetonitril) die bedeutenden Unterschiede in den Atomgewichten und der spezifischen Natur dieser drei Halogene paralysiert. In derselben Arbeit[1]) zeigte ich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit ein und desselben Ions, bezw. der Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit Λ_∞ eines gegebenen Salzes je nach der Natur des Lösungsmittels innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann, z. B. Λ^{25}_∞ = etwa 7 bis 220 für das Salz $N(C_2H_5)_4J$. In einer weiteren Arbeit[2]) konnte ich nun einen einfachen Zusammenhang zwischen diesen Grenzwerten und der inneren Reibung der betreffenden Solventien experimentell klarlegen, und zwar ergab sich, dass das Produkt aus dem Grenzwert Λ_∞ mal der inneren Reibung η_∞ eine für das gegebene Salz konstante, von der Temperatur und dem Lösungsmittel unabhängige Grösse ist, d. h.

$$\Lambda'_\infty \cdot \eta'_\infty = \text{Const.} = 0{,}700.$$

Diese Tatsachen legten die Annahme nahe, dass ganz allgemein die Ionen (bezw. Salze) sich mit den Ionisierungsmitteln associieren, und zwar muss ein Ion mit einer sehr beträchtlichen Anzahl der Molekeln des Solvens associiert sein, da für verschiedene Ionen in ein und demselben Lösungsmittel die Ionenreibung praktisch identisch wird; sowie für ein und dasselbe Ion in verschiedenen Lösungsmitteln die Ionenreibung durch die innere Reibung der Flüssigkeitsteilchen direkt bestimmt wird.

Aehnlich liegen auch die Verhältnisse bei der Diffusion der undissociierten Molekeln in den verschiedenen Solventien. Bereits Euler[3]) wies darauf hin, dass die Beweglichkeit diffundierender Molekeln ganz allgemein dem Bunsenschen Gesetz gehorcht, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht proportional ist. Aus Hübners[1]), sowie eigenen Versuchen konnte Euler folgende tabellarische Zusammenstellung geben.

	Lösungsmittel	Diffusions-Konstante $= D$	$\sqrt{\text{Mol.-Gew.}}$	$D \cdot \sqrt{M}$
Cl_2	Wasser	1,22 (12°)	8,4	10,2
Br_2		0,8 (12°)	12,6	10,1
Br_2	Benzol	1,75 (12°)	12,6	22,1
J_2		1,41 (12°)	16	22,6
Br_2	Schwefelkohlenstoff	3,11 (16°)	12,6	39,2
J_2		2,55 (16°)	16	40,8

Es zeigt sich, dass in einem gegebenen Solvens für die Halogene das Produkt $D\sqrt{M}$ einen konstanten Wert repräsentiert, dass dagegen die absolute Grösse des Produkts je nach dem Lösungsmittel verschieden ausfällt.

Das gleiche Resultat sehen wir für die Ionengeschwindigkeit. Wir wollen jetzt rückwärts die Tatsachen über die letztere auf die Diffusionsgeschwindigkeit übertragen. Ein und dasselbe Ion besitzt je nach der Natur des Solvens eine verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit, die Produkte aus dieser und der inneren Reibung des reinen Mediums sind aber für alle Lösungsmittel praktisch gleich. Dieselbe Regel gilt auch für die Diffusionsgeschwindigkeit (siehe umstehende Tabelle).

Aus dieser Tabelle ersehen wir nun folgendes:

1. für ein gegebenes Halogen ist das Produkt: „Diffusionskonstante × innere Reibung“ unabhängig von der Natur des Solvens, d. h. $D \cdot \eta$ = Const.; dieses Produkt hat für jedes Halogen einen charakteristischen Wert, der von Cl_2 zu Br_2 zu J_2 abfällt;

2. das Produkt $D \cdot \eta \cdot \sqrt{M}$ ist für alle Halogene und in allen Lösungsmitteln gleich, d. h.

$$D \cdot \eta \sqrt{M} = \text{Const.} = \frac{0{,}147 + 0{,}160 + 0{,}132}{3} = \mathbf{0{,}146},$$

trotzdem $D \cdot \sqrt{M}$ zwischen 10,1 und 40,8 schwankt;

1) Walden, Z. f. physik. Chemie **54**, 1 (1905).

2) Walden, Z. f. physik. Chemie **54**, Heft 2.

3) Euler, Z. f. physik. Chemie **25**, 536; Wied. Ann. **63**, 273 (1897).

1) Hübner, Wied. Ann. **60**, 134 (1897).

	H_2O	C_6H_6	CS_2	Mittelwert
Innere Reibung η . . .	0,0129 (12°)	0,00737 (12°)	0,00378 (16°)	—
Brom Br_2: $t = 12^0$ bezw. 16^0 — D . .	0,8	1,75	3,11	
$D \cdot \eta$ . .	0,0103	0,0128	0,0118	**0,0116**
$D\eta \cdot \sqrt{M}$ . .	0,130	0,161	0,149	**0,147**
Jod J_2: $t = 12^0$ bezw. 16^0 — D . .	—	1,41	2,55	-
$D \cdot \eta$ . .	—	0,0104	0,00964	**0,0100**
$D \cdot \eta\sqrt{M}$ . .	—	0,166	0,154	**0,160**
Chlor Cl_2: $t = 12^0$ — D . .	1,22	—	—	—
$D \cdot \eta$ . .	0,0157	—	-	**0,0157**
$D \cdot \eta\sqrt{M}$ . .	0,132	-	-	**0,132**

3. dieses Produkt ist auch von der Temperatur unabhängig, da die Messungen in Schwefelkohlenstoff bei 16°, die in Benzol und Wasser aber bei 12° durchgeführt worden sind.

Riga, Polytechnikum, Dezember 1905.

(Eingegangen: 6. Januar.)

NACHTRAG ZU DER ARBEIT: DAS KOHLENELEMENT, EINE KNALLGASKETTE.

Von *F. Haber* und *L. Bruner*.

Vor anderthalb Jahren haben wir eine Mitteilung unter dem gleichen Titel gemacht [1]), in welcher wir zeigten, dass das Jacquessche Kohlenelement

$Fe - NaOH - C$

eine verschleierte Knallgaskette ist. Indem wir im Anschluss daran die Kraft der Kette

Luftsauerstoff — *NaOH* — Wasserstoff

studierten, erhielten wir folgende Werte

°C.	312	336	360	388	412	472	532
Volt	1,24	1,21	1,20	1,17	1,15	1,07	1,03

Wir verglichen diese Zahlen mit dem Ergebnis theoretischer Rechnung, indem wir einerseits von dem Boseschen Wert der Knallgaskette ausgingen, anderseits die Helmholtzsche partielle Differentialgleichung der Reaktionsenergie

$$A = Q_v + T\frac{\partial A}{\partial T}$$

unter der Annahme integrierten, dass die Wärmetönung der Wasserdampfbildung aus den Elementen bei konstantem Druck darstellbar sei durch:

$$Q_T = 57319 + 2,64\,T - 0,00104\,T^2. \quad (1)$$

Von diesen beiden Prämissen erschien uns die erste schon damals bedenklich und wir betonten, dass der Bosesche Wert sehr wohl zu niedrig sein könne. Das hat sich inzwischen bestätigt [2]). Sodann aber ist inzwischen wahrscheinlich geworden, dass die der Formel (1) zu Grunde liegenden Werte der spezifischen Wärmen, die Mallard und Le Chatelier aus zerquetschungsmanometrischen Versuchen berechnet haben, nicht genügend genau sind. Unsere theoretische Rechnung ist aus beiden Gründen verbesserungsbedürftig. Eine ganz genaue Rechnung lässt sich auch heute noch nicht geben. Aber so viel ist klar, dass die grossen, bis 0,24 Volt betragenden Abweichungen, welche zwischen unseren Beobachtungsergebnissen und den berechneten Werten früher auftraten, wesentlich an der Benutzung des Boseschen Wertes für die Reaktionsenergie der Knallgasbildung bei gewöhnlichen Temperaturen lagen.

Wir können für eine Neuberechnung entweder von dem Betrage ausgehen, den die Knallgasdissociation bei hohen Temperaturen nach den Versuchen der Herren Nernst und Wartenberg besitzt und zur Berechnung des Ganges, den die Wärmetönung der Wasserdampfbildung aus den Elementen mit der Temperatur nimmt, gleich den Herren Nernst und Wartenberg die Werte benutzen, welche Langen für die spezifische Wärme der beteiligten Gase gefunden hat. Bei diesem Vorgehen besteht eine Unsicherheit von nennenswertem Betrage nur hinsichtlich der spezifischen Wärme des Wasserdampfes, wie schon Schreber bei der Kritik der Langenschen Ausführungen an-

1) Z. f. Elektroch. **1904**, Heft 37.

2) Nernst und Wartenberg, Göttinger Nachrichten **1905**, Heft 1. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905, ferner Diskussion auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe 1905 (Z. f. Elektroch. **11**, 834 u. 844 [1905]).

gemerkt hat. Die spezifischen Wärmen von Sauerstoff und Wasserstoff sind jedenfalls nach den Ergebnissen von Holborn und Austin von Langen zureichend genau bestimmt. Auf dieser Basis erhält man für die Wärmetönung der Wasserdampfbildung bei konstantem Druck [1])

$$Q_T = 57084 + 2{,}976\,T - 0{,}00125\,T^2 \quad (1\,a)$$

und nach anderwärts ausführlich dargestelltem Vorgehen [2]) bei der Integration:

$$A = 57084 - 2{,}976\,T \cdot \ln T + 0{,}00125\,T^2 - 4{,}56\,T \cdot \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + 7{,}60\,T.$$

Bei einigen der früher genannten Temperaturen berechnet sich damit die Kraft der Knallgaskette:

° C.	EMK in Volt
312	$1{,}100 - 0{,}058 \log^{10} \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} \cdot p_{(O_2)}^{1/2}}$
360	$1{,}087 - 0{,}062$ „ „
412	$1{,}072 - 0{,}068$ „ „
532	$1{,}038 - 0{,}080$ „ „

Man kann anderseits die numerischen Werte aus den ausgezeichnet übereinstimmenden Daten für die Kohlensäuredissociation nach Nernst und Wartenberg und für das Generatorgaselement nach Haber und Moser mit Hilfe der von Haber gewählten und begründeten Gleichung für die Reaktionsenergie der Wassergasreaktion gewinnen. Danach erhält man, wie Haber und Moser des nähern erläutern

$$A = 57790 - 0{,}87\,T \cdot \ln T - 0{,}000025\,T^2 - 4{,}56\,T \cdot \log^{10} \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} \cdot p_{(O_2)}^{1/2}} - 5{,}95\,T.$$

Mit dieser Formel berechnen sich für dieselben Temperaturen die nur um wenige Millivolt verschiedenen Werte der Kraft der Knallgaskette:

° C.	EMK in Volt
312	$1{,}103 - 0{,}058 \log^{10} \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} \cdot p_{(O_2)}^{1/2}}$
360	$1{,}090 - 0{,}062$ „ „
412	$1{,}075 - 0{,}068$ „ „
532	$1{,}042 - 0{,}080$ „ „

Legen wir nun, wie in unserer früheren Abhandlung geschehen, die Werte

$$p_{(H_2O)} = 0{,}031 \text{ Atm.},$$
$$p_{(H_2)} = 0{,}969 \text{ „}$$
$$p_{(O_2)} = 0{,}2 \text{ „}$$

zu Grunde, so ergibt sich folgende Reihe berechneter Werte, denen die gefundenen gegenübergestellt sind:

° C.	Volt gef.	Volt ber.	Differenz
312	1,24	1,17	+ 0,07
336	1,21	—	—
360	1,20	1,16	+ 0,04
388	1,17	—	—
412	1,15	1,15	± 0,00
472	1,07	1,14	— 0,07
532	1,03	1,13	— 0,10

Wie man sieht, ergibt die Annahme, dass der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes über der Schmelze stets mit dem Partialdruck des Wasserdampfes in dampfgesättigter Luft von 25° zusammenfällt, auch bei der neuen Berechnung keinen guten Anschluss an die beobachteten Werte. Aber die berechneten Werte liegen jetzt nur bei den tiefsten untersuchten Temperaturen merklich unter den gefundenen, so dass wir der Schmelze den Charakter eines Trockenmittels nur noch in der Nähe ihres Schmelzpunktes und auch da nur in einem verständlichen, mässigen Betrage beilegen brauchen. Bei etwa 400° stimmen Rechnung und Beobachtung überein. Ob die Werte oberhalb 400° nicht etwa nur darum hinter der Berechnung zurückbleiben, weil die mit steigender Temperatur schwieriger werdende Beobachtung uns nicht zu den maassgebenden Endwerten geführt hat, wird bei weiteren Versuchen geprüft werden, die über den Gegenstand im Gange sind.

Karlsruhe und Krakau, Januar 1906.

(Eingegangen: 8. Januar.)

1) Der Wert des linearen Gliedes für T ist sowohl bei Nernst und Wartenberg, l. c., wie bei Haber und Moser (diese Zeitschr. 11, 593 [1905]), die in einer Anmerkung (S. 607, Anm. 1) gelegentlich der Sache gedenken, numerisch unrichtig angegeben. Dementsprechend war auch die Konstante in dem letzten Glied der nachfolgenden Formel für die Reaktionsenergie (7,60 · T) hier zu berichtigen.

2) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

ELEKTROLYTISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT SYMMETRISCHEM UND UNSYMMETRISCHEM WECHSELSTROM.

Von *Albert Löb.*

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Erster Teil.

Eine Reihe von Metallen: Kupfer, Zink, Nickel u. s. w., lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig in Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung auf. Diese Auflösung ist jedoch nicht so beträchtlich, dass sie eine erhebliche Fehlerquelle bei Elektrolysenresultaten bildet. Ein Kupferblech [1]) von

1) K. Schick, Dissertation, nicht 0,5096 g, wie versehentlich Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 223 steht.

138 qcm Oberfläche ergab nach 7 Stunden einen Gewichtsverlust von 0,2548 g *Cu* und eine Gasmenge von 88,9 ccm *H* (bei 0° und 760 mm). Der entwickelte *H* entspricht der aufgelösten Kupfermenge, wenn dieselbe als einwertig in Rechnung gezogen wird. Diese Einwertigkeit wird auch durch den blendend weissen Niederschlag von *Cu* (*CN*) bestätigt, welcher beim Ansäuern der Lösung ausfällt.

In der Arbeit von Le Blanc und Schick ist das Verhalten verschiedener Metalle: *Cu*, *Zn*, *Ni* u. s. w., bei Gleichstrom ausführlich dargetan: Kupfer löst sich in genügend konzentrierten Cyankaliumlösungen anodisch quantitativ auf, wird aber infolge der Bildung komplexer *Cu*-Ionen selbst bei mässiger *Cu*-Konzentration des Elektrolyten an der Kathode nicht abgeschieden. Diese Komplexbildung steht wohl ausser Zweifel [1]). Auf ihr beruht auch das charakteristische Verhalten des Kupfers, aus cyankalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff (bezw. Schwefelammon) Kalilauge u. s. w. nicht ausgefällt zu werden. Man vermisst übrigens sowohl in der Literatur wie auch in den Lehrbüchern der analytischen Chemie einen übersichtlichen Hinweis auf einen nahen Zusammenhang zwischen der Nichtfällbarkeit der Metallsulfide aus cyankalischen Lösungen und dem Vorhandensein beständiger komplexer Ionen, obwohl eine derartige Beziehung einen weitgehenden Gültigkeitsbereich hat. Nur über das Eisen wird gewöhnlich gesagt, dass es aus Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium nicht als Sulfid gefällt werden kann, weil die komplexen *Fe*-Ionen der Eigenschaften des freien *Fe*-Ions entbehren. Die Angaben über die übrigen Metalle sind meistens sehr lückenhaft. Am Schlusse dieses ersten Teiles werde ich bei Gelegenheit einiger weiterer diesbezüglichen Bemerkungen auch noch auf eine Beziehung zu sprechen kommen, welche zwischen der Fällbarkeit der Metallsulfide und dem Atomgewicht weitgehend zu existieren scheint.

A) Gleichstrom- und Wechselstromversuche mit Kupfer in Cyankaliumlösungen.

Die Gleichstromversuche ergaben Resultate, welche mit denen von Le Blanc und Schick gut übereinstimmen [2]).

Die Kathode der Versuchszelle zeigte fast immer eine kleine Gewichtsabnahme, z. B. 0,2, 0,2, 0,8, 0,5, 0,8 %. Diese ist ebenso wie die mitunter etwas höher als 100,0 % liegende anodische *Cu*-Auflösung auf die freiwillige Löslichkeit zurückzuführen. Bemerkenswert ist die Kupferstaubbildung an der Anode, welche bei den Gleichstromversuchen stets auftrat. — E. Wohlwill [1]), welcher die Bildung des anodischen Kupferstaubs neuerdings des näheren erläuterte, bestreitet dieselbe speziell in *CNK*-Lösungen. — Eine kathodische Kupferausscheidung wurde selbst in Lösungen, welche 0,32 g *Cu* in 100 ccm 4 n. *CNK* enthielten, nicht beobachtet.

Mitunter ergaben Gleichstromversuche ganz abnorme Verhältnisse mit Bezug auf die anodische Auflösung. Insbesondere in 1 n. *CNK*-Lösungen traten dieselben relativ häufig auf. Der Gewichtsverlust der Anode betrug in solchen Fällen mitunter sehr viel weniger als 100 %, manchmal trat dabei gleichzeitig Braunfärbung des Elektrolyten auf, oft aber auch nicht, obwohl der Anodenverlust erheblich geringer war als nach dem Faradayschen Gesetze erwartet wurde. Ueber diese merkwürdigen Passivitätserscheinungen berichte ich später noch ausführlicher.

Was die Versuchsanordnung und Apparatur bei den Wechselstromversuchen anbelangt, so beziehe ich mich auf die zugehörigen Angaben und Zeichnungen in der Veröffentlichung von Le Blanc und Schick und der Dissertation des letzteren, woselbst insbesondere über die Konstruktion des benutzten Kommutators [2]) Näheres gesagt ist.

Die den Wechselstromversuchen zu Grunde liegenden Ueberlegungen sind aus den Veröffentlichungen von Le Blanc und Schick schon bekannt [3]).

Ganz besonders war bei den Versuchen auf die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden zu achten; dieselbe ergab einen überraschend hohen Einfluss auf die Resultate bei der Wechselstromelektrolyse; hier sei nur betont, dass zu den Versuchen solche *Cu*-Elektroden benutzt wurden, welche durch längeres Behandeln mit Wechselstrom von mässiger Frequenz eine gleichmässig feinkristalline Oberfläche erhalten hatten. Unter diesen Bedingungen wurden gut reproduzierbare Versuchswerte erlangt, welche mit denen von Schick fast durchweg, innerhalb der Fehlergrenzen, übereinstimmten.

Die Tabelle 1, deren Werte in der Fig. 19 graphisch veranschaulicht sind, lässt ersehen, dass in 1 n. *CNK* bei 4,6 Amp/qdm Stromdichte nach $^1/_{40000}$ Minute, in 4 n. *CNK* bei einer Stromdichte von 10 Amp/qdm nach $^1/_{80000}$ Minute die Bildung des Komplexions praktisch noch nicht begonnen hat. Erhöhung von Stromdichte und Konzentration veranlasst eine Vergrösserung der Komplexgeschwindigkeit. Beides ist leicht zu erklären: Je höher die Stromdichte ist, um so grösser ist die Konzentration der *Cu*-Ionen; und je stärker die *CNK*-Lösung ist, um so be-

1) Holleman, Anorg. Chemie, 321; Bodländer, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft 1903, 3933.
2) Näheres siehe A. Löb, Dissertation, S. 8.

1) Z. f. Elektroch. **10**, 817.
2) K. Schick, Dissertation, 15.
3) A. Löb, Dissertation, S. 10.

Tabelle 1.

Elektrolyt: 1 n. *CNK* und 4 n. *CNK*.
Versuchsdauer 15 Minuten.

Wechselzahl pro 1 Minute	1 n. *CNK*, Dichte 4,6 Amp/qdm Elektrodenverlust in Prozent		Mittel	4 n. *CNK*, Dichte 10,4 Amp/qdm Elektrodenverlust in Prozent		Mittel	Wechselzahl pro 1 Minute	4 n. *CNK*, Dichte 10,4 Amp/qdm Elektrodenverlust Prozent grobkrist. Elektrode	feinkrist. Elektrode
0	100,0		100,0	100,0		100,0	16 000	63,1	79,7
2 500	88,2	88,7	88,5	99,9	98,1	99,0	16 000	65,1	81,8
7 000	73,8	74,8	74,2	—	—	—	16 000	66,5	78,0
8 500	69,2	71,2	70,2	92,6	91,0	91,8	16 000	66,9	78,0
9 000	68,6	70,0	69,3	—	—	—	16 000	64,3	81,4
11 750	58,3	56,7	57,5	—	—	—	17 500	59,0	74,0
17 200	50,5	51,6	51,0	—	—	—			
19 200	45,3	45,5	45,4	—	—	—			
19 600	43,8	41,9	42,8	—	—	—			
20 000	40,3	40,4	40,4	77,6	78,6	78,1			
24 350	—	—	—	75,5	75,6	75,6			
25 600	36,0 / 34,3	36,8 / 33,3	35,1	—	—	—			
26 250	31,9	30,6	31,3	—	—	—			
35 000	10,3 / 13,9	10,6 / 13,4	12,0	—	—	—			
38 400	9,6 / 11,7	4,8 / 7,5	8,1	—	—	—			

Ausbeute in Prozent — Wechselzahl pro 1 Minute

Fig. 19.

trächtlicher ist die Konzentration der Cyanionen. Je höher aber die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind, um so grösser ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit (Massenwirkungsgesetz).

Zur Aufstellung der Tabellen wurden nur solche Versuchswerte benutzt, bei denen die Gewichtsänderung jeder der beiden Elektroden wenigstens annähernd gleich war. Denn nur in diesem Falle ist Konstanz der Resultate zu ermöglichen. In der Tat waren die Gewichtsänderungen der Elektroden relativ häufig verschieden voneinander, weil die Oberflächenbeschaffenheit von so erheblichem Einfluss ist. Je nachdem dieselbe grobkristallin oder feinkristallin ist, erhält man Werte, welche, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ganz beträchtlich voneinander abweichen. Die Differenz beträgt im Durchschnitt etwa 16 bis 17 % bei annähernd konstanter Frequenz, und zwar zeigt die grobkristalline Elektrode stets geringere Gewichtsabnahme als die feinkristalline.

Noch weiter wird die Auflösung erniedrigt, wenn die Oberfläche geglättet wird, sei es durch Schmirgeln oder durch Abschrecken bis zum oberflächlichen Fliessen geglühter Elektroden in Alkohol (Le Blanc und Schick „edles Kupfer"). Ein derartiger Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit kommt bei Gleichstrom im allgemeinen nicht zum Ausdruck. Es hat durchweg den Anschein, als ob der Elektrodenverlust um so grösser ist, je mehr Kanten und Ecken eine Elektrodenoberfläche besitzt, und um so kleiner, je geringer die Anzahl derselben ist. Wir beobachten dies nicht nur beim Kupfer, sondern auch an Zink- und Nickelelektroden. Es gibt demnach auch „edles Zink" und „edles Nickel" bei Wechselstrom, wie später noch näher gezeigt wird. Wie diese merkwürdige Passivität zu deuten ist, bleibe zunächst offen. Um Missverständnissen vorzubeugen, sei hier vorweg ausgesprochen, dass unter dem Ausdruck „Passivität", wovon in dieser Abhandlung oft die Rede sein wird, diejenige Erscheinung begriffen sei, bei welcher das betreffende Metall weniger in Lösung geht, als nach dem Faradayschen Gesetz erwartet wird. — Der Einfluss von Frequenz, Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten auf die Gewichtsabnahmen der Elektroden bei Wechselstrom lässt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Der Elektrodenverlust ist um so höher, je grösser die Stromdichte ist.
2. Der Elektrodenverlust ist um so höher, je grösser die Konzentration des Elektrolyten ist.
3. Der Elektrodenverlust ist um so höher, je kleiner die Wechselgeschwindigkeit ist.

Die Wasserstoffentwickelung an den Elektroden ist, wie Le Blanc und Schick für niedrigere Frequenzen fanden, äquivalent der gelösten Kupfermenge, wenn dieselbe einwertig in Rechnung gezogen wird. Dies trifft auch für hohe Polwechselzahlen zu, wie durch folgende Versuche festgestellt wurde.

Wechselzahl pro 1 Minute	Theoretische *H*-Menge, berechnet aus d. gelösten *Cu* in Kubikcentimetern *H*	Gefundene *H*-Menge in Kubikcentimetern
18 200	40,1	38,8
20 000	36,2	36,3
21 000	33,5	34,4

B) Gleichstrom- und Wechselstromversuche mit Zink-, Nickel- und Eisenelektroden.

Aehnlich wie Kupfer sind auch eine Reihe anderer Metalle: *Zn*, *Ni*, *Fe* u. s. w. befähigt, mit *CNK* derartige Komplexe zu bilden, dass sie hieraus nicht mehr abgeschieden werden

können. Gleichstromelektrolysen mit Zinkelektroden in 1 n. *CNK* ergaben quantitative anodische Auflösung, während die Kathode ebenso wie beim Kupfer keine Gewichtszunahme, sondern einen der freiwilligen Auflösung zu verdankenden schwachen Elektrodenverlust zeigte (etwa 0,2 %). An der Anode trat eine dünne $Zn(CN)_2$-Schicht auf, welche den Stromdurchgang bisweilen etwas hemmte. Dieser weisse Ueberzug war bei den Wechselstromversuchen nicht bemerkbar. Letztere lieferten dem Kupfer analoge Verhältnisse. Mit Steigerung der Frequenz nimmt die Ausbeute ab; Erhöhung der Stromdichte und Elektrolytkonzentration vergrössern die Ausbeute. Die verwendeten Zinkelektroden waren aus chemisch reinem Zink durch Giessen in Platten hergestellt und erhielten durch anodisches Behandeln mit Gleichstrom eine kristalline Oberfläche. Die Elektroden behielten dieselben bei und konnten so für sämtliche Versuche verwendet werden.

Tabelle 2 und Fig. 20 zeigen wiederum den erheblichen Einfluss, welchen eine Oberflächen-

Ausbeute in Prozent

Wechselzahl pro 1 Minute

Fig. 20.

veränderung ausübt. Geschmirgelte Zinkelektroden lösen sich beträchtlich weniger bei der Wechselstromelektrolyse auf als kristalline; Amalgamierung erniedrigt die Ausbeute ausserordentlich. Letzteres wurde insbesondere auch an *Pb* in H_2SO_4 bei Wechselstrom beobachtet. Dabei ergaben sich ebenfalls Elektrodenverluste, welche um mehr als 40 % niedriger waren als die an normalen Elektroden beobachteten. Brochet

Tabelle 2.

Zink in 1 n. *CNK*, in 4 n. *CNK*.
Stromdichte 4,6 Amp/qdm.

Wechselzahl pro 1 Minute	1 n. *CNK* kristall. Elektrode Elektrodenverlust in Prozent		1 n. *CNK* Mittel	4 n. *CNK* kristall. Elektrode	4 n. *CNK* geschmirg. Elektrode	4 n. *CNK* amalg. Elektrode
				Elektrodenverlust in Prozent		
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2 000	—	—	—	96	63,4	13,3
3 000	—	—	—	94	—	12,2
3 500	93,8	89,1	91,5	—	—	—
6 150	73,5	72,6	73,0	—	—	—
8 600	—	—	—	82	40,7	10,3
9 100	60,8	61,9	61,4	—	—	—
14 600	—	—	—	75	28,0	9,3
17 600	45,6	49,4	47,4	—	—	—
26 450	31,8	33,0	32,4	—	—	—

und Petit fanden diese Tatsache ebenfalls in vielen Fällen.

Nickel und Eisen lassen hinsichtlich ihres anodischen Verhaltens in *CNK* bei Gleichstrom eine merkwürdige Verschiedenheit gegenüber Zink und Kupfer erkennen. In einer Arbeit „Ueber die Passivität des Nickels"[1]) lehren Le Blanc und Levi, dass sich Nickel oberhalb einer Stromdichte von etwa 0,8 Amp/qdm in 4 n. *CNK*-Lösung nicht mehr quantitativ, dem Faradayschen Gesetz entsprechend, anodisch auflöst. Bei einer Stromdichte von 4,6 Amp/qdm beträgt der Anodenverlust nur noch etwa 50 % (siehe K. Schick, Dissertation, Seite 57). Unter gleichen Versuchsbedingungen fand ich den Wert 47,9 %. Der Elektrolyt färbt sich dunkelbraun infolge der Bildung von *CN*, bezw. Cyanverbindungen, welche durch Polymerisation des gebildeten Cyans entstehen. Aehnlich, nur in verstärktem Maasse, verhalten sich Eisen- und Platinanoden, auch Kupfer in gewissen Fällen, von denen noch Näheres berichtet wird.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bei Gleichstrom die Passivität sowohl bei Nickel als auch bei Eisenanoden mit Erhöhung der Stromdichte grösser wird, mit Erniedrigung derselben kleiner. Beim Nickel kommt man bei einer Stromdichte von etwa 0,7 Amp/qdm zu quantitativer Auflösung, beim Eisen beträgt der Anodenverlust unter gleichen Bedingungen nur etwa 20 %. Brochet und Petit haben diese Abhängigkeit der anodischen Auflösung von der Stromdichte übersehen und sprechen daher irrtümlicherweise von der Unlöslichkeit der Eisenanoden, da sie nur bei hohen Stromdichten arbeiteten.

Für die Wechselstromversuche, bezw. zur Bestimmung der Komplexbildungsgeschwindigkeit des Nickels mit *CNK* durften zunächst nur niedrige Stromdichten, unter 0,8 Amp/qdm, gewählt werden. Denn nur in diesem Falle sind Komplikationen, welche von der anodischen Passivität herrühren, von vornherein beseitigt. Es ist beim Nickel speziell um so wichtiger, dass man einwandfreie und einfache Verhältnisse wählt, weil bei diesem Metalle weit mehr als bei Kupfer und Zink, schon relativ geringe Oberflächenänderungen und -Verschiedenheiten die Elektrodenverluste bei Wechselstrom beeinflussen. In Tabelle 3 sind vier Versuchsreihen eingetragen, welche infolge der veränderten Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden sehr verschiedene Werte zeigen. Die entsprechenden Kurven in Fig. 21 verlaufen jedoch annähernd

1) Boltzmann, Festschrift 1904.

Tabelle 3.

Nickel in *CNK*, Stromdichte 4,6, bezw. 0,69 Amp/qdm.

Wechselzahl pro 1 Minute	4 n. *CNK*, 0,69 Amp/qdm				1 n. *CNK*, 4,6 Amp/qdm			
	I feinkrist. Prozent	II mittel-krist. Prozent	III grobkrist. Prozent	IV geschmirg. Prozent	V kristalline Elektrode Prozent		Mittel Prozent	geschmirg. Elektrode Prozent
240	—	—	—	—	21,1 / 30,7	8,5 / 19,8	20,0	—
400	91,6	75,5	69,9	47,2	—	—	—	—
550	—	—	—	—	13,0	36,6	25,0	—
750	78,2	63,8	54,7	33,9	—	—	—	—
2000	53,7	45,9	—	23,5	74,1	70,7	72,4	43,2
4500	44,2	27,4	14,1	1,5	—	—	—	—
5050	—	—	—	—	56,3	61,1	58,7	33,3
14700	—	—	—	—	35,2	36,3	35,8	3,5
16000	—	—	—	—	34,3	33,3	33,8	—
20500	—	—	—	—	23,0	23,1	23,0	0
28000	—	—	—	—	22,3	21,9	22,1	0

parallel. Die Reihe II, bezw. die Kurve II ist nahezu identisch mit den Resultaten, welche Le Blanc und Schick unter gleichen Bedingungen der Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten fanden. Offenbar besassen die verwendeten Elektroden in diesem Falle die gleiche Oberflächenbeschaffenheit. Die Elektroden in Reihe IV waren glatt geschmirgelt, in III, II und I stufenweise feinkristalliner. Wir müssen beachten, dass dieses „edle" Verhalten des Nickels in IV (auch III und II) gegenüber I, zunächst wenigstens, wohl zu unterscheiden ist von der Passivität bei Gleichstrom. Dieses „edle" *Ni* entspricht dem „edlen" *Cu* und „edlen" *Zn* bei Wechselstrom, wobei lediglich die Oberflächenstruktur bedingend war.

Ungeachtet der bei Gleichstrom auftretenden Passivität des Nickels bei einer Stromdichte von 4,6 Amp/qdm, wurden nun dennoch Wechselstromversuche, und zwar in 1 n. *CNK* (wo die anodische Passivität noch deutlicher zum Ausdruck kommt als in 4 n. *CNK*) angestellt, um überhaupt einmal einen Einblick zu bekommen, ob und wie die Passivität komplizierend auf die Ausbeuteverhältnisse einwirkt. Dabei zeigte sich, wie Tabelle 3 und Fig. 21 erkennen lassen, dass die Elektrodenverluste unterhalb der Frequenz 2000 etwa, zwar sehr unstimmig sind, dass sie jedoch mit Erhöhung der Wechselzahl einem Maximum zuzustreben scheinen, von welchem an der Kurvenverlauf normal ist, d. h. analog dem bezüglichen bei Kupfer und Zink. Der aufsteigende Kurvenast ist in diesen und anderen Fällen am einfachsten dadurch zu erklären, dass die Passivität bis zu einem gewissen Punkte (dem Maximum) mit Erhöhung der Frequenz abnimmt. Wechselstrom wirkt also gewissermaassen aktivierend; so kommt es,

Tabelle 4.

Aenderung der Passivität bei Gleichstrom mit der Stromdichte.

Nickel [1]) in 4 n. *CNK*		Eisen in 4 n. *CNK*	
Stromdichte in Amp/qdm	Elektrodenverlust in Prozent	Stromdichte in Amp/qdm	Elektrodenverlust in Prozent
4,6	50	18,5	2,2
3,2	66	9,2	3,4
1,6	96	2,3	13,8
0,8	100	1,15	14,2
—	—	0,57	22,1

dass wir bei einem Polwechsel von etwa 2100 einen sehr viel höheren Elektrodenverlust erhalten als beim Wechsel 0, also bei Gleichstrom. Beim Maximum scheint die Passivität auf einen Minimalwert herabgesunken zu sein und von hier an wird der weitere Kurvenverlauf im wesentlichen durch den Vorgang der Komplexbildung bestimmt; d. h. „mit Erhöhung der Frequenz

I, II, III, IV Stromdichte 0,69 Amp/qdm,
V Stromdichte 4,6 Amp/qdm.

Ausbeute in Prozent
Wechselzahl pro 1 Minute

Fig. 21.

nimmt der Elektrodenverlust ab", während der aufsteigende Kurventeil das Gegenteil aussagt. Ganz analoge Verhältnisse treffen wir beim Eisen an (nach Brochet und Petit liefert auch *Co* ein Maximum). Wie schon gesagt wurde, löst sich Eisen in *CNK* bei Gleichstrom viel weniger auf als Nickel. In beiden Fällen nimmt die Passivität mit Erhöhung der Stromdichte zu, wie Tabelle 4 und Fig. 22 veranschaulichen.

Wechselstromversuche mit Eisenelektroden in 4 n. *CNK* bei verschiedenen Stromdichten.

Infolge der Komplikationen, welche die Passivitätserscheinungen schon bei den Gleichstromversuchen verursachten, konnte man natürlich erwarten, dass die Wechselstromversuche kein sehr klares Bild über die Geschwindigkeit geben werden, mit welcher Eisenionen in den Cyankomplex eintreten. Wenn trotzdem derartige Elektrolysen vorgenommen wurden, so sollten diese ähnlich wie beim Nickel nur dazu dienen,

1) Schick, Dissertation, 57.

Tabelle 5.

***Fe* in 4 n. *CNK* bei Wechselstrom, Stromdichte 9,2 und 18,5 Amp/qdm.**

Wechselzahl pro 1 Minute		Stromdichte 18,5 Amp/qdm				Stromdichte 9,2 Amp/qdm			
		Elektrodenverlust in Prozent		Mittel		Elektrodenverlust in Prozent			Mittel
30		2,2	3,5	2.9		9,5	—	5,6	7,5
280		19,5	22,7	21,1		21,0	25,0	21,5	22,8
806	850	20,0	21,0	20,2	22,4	9,0	13,8	—	[11,5]
925		24,9	23,5	24,2		—	—	—	—
1700	1850	27,7	28,3	28,0	27,3	26,4	—	25,4	25,9
1850		28,5	29,3	28,9		33,6	—	34,3	33,8
2000		24,7	25,3	25,0		37,7	—	38,3	38,0
2400		35,6	34,5	35,0		—	—	—	—
3200		34,8	30,0	32,4		0,7	—	0,7	0,7
3550		24,9	33,7	29,3		1,8	—	—	1,8
4100		26,7 / 31,0	29,2 / 26,7	28,4		—	—	—	—
5400		29,9	—	29,9		0,6	—	0,6	0,6
7100		13,8	14,3	14,0		0,5	—	—	0,5
8500		0,7	0,6	0,7		—	—	—	—

einen Einblick zu liefern, in welcher Weise sich die Verhältnisse modifizieren. Die beim Nickel beobachtete aktivierende Wirkungsweise des Wechselstromes zeigt sich auch deutlich beim Eisen. Während die Auflösung von Eisenelektroden bei Gleichstrom beziehungsweise: bei 9,2 Amp/qdm in 4 n. *CNK* nur 3,4 %, bei 18,5 Amp/qdm in 4 n. *CNK* nur 2,2 % beträgt, ist dieselbe bei Wechselstrom, selbst bei einer Frequenz von etwa 2400 (Wechsel pro 1 Minute) noch 38,1 %, bezw. 36,0 %. Die Kurven haben, wie Fig. 23 zeigt, ein Maximum, ähnlich wie beim Nickel (bei hoher Stromdichte). Es sei jedoch bemerkt, dass auch hier wiederum die dem ansteigenden Kurventeil angehörigen Werte bisweilen schlecht übereinstimmten. In die Tabelle 5 sind, soweit als möglich, nur die stimmigen Resultate aufgenommen.

Fig. 22.

Fig. 23.

Oberhalb der Frequenz 2000 scheint die Passivität des Eisens soweit verringert zu sein, dass ihr Einfluss für die Richtung der Kurve nicht mehr bestimmend ist. Hier kommt vielmehr diejenige Gesetzmässigkeit vornehmlich zum Ausdruck, welche im Falle der Bildung eines Komplexions den Einfluss der Frequenz auf die Elektrodenverluste darstellt, also: „Abnahme der Ausbeute mit Erhöhung der Wechselzahl.“ Die normalen Verhältnisse sind jedoch selbst beim Maximum wohl noch nicht vollständig erreicht. Wäre dies der Fall, so müsste die Ausbeute sehr viel höher liegen und etwa noch 90 bis 95 % betragen, ähnlich wie beim *Cu*, *Zn* u. s. w., denn es ist doch höchstwahrscheinlich, dass die Komplexbildungsgeschwindigkeit des Eisens mit *CNK* nicht kleiner ist als diejenige von *Cu* und *Zn*. Wir dürfen wohl mit Recht annehmen, dass das Eisen hier vielmehr noch mit jener Passivität behaftet ist, welche wir früher beim Kupfer, Zink und Nickel „bei Wechselstrom“ kennen lernten, wobei wir von „edlem“ Kupfer, „edlem“ Zink u. s. w. sprachen. Diese „Passivität bei Wechselstrom“ ist von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig und wurde an feinkristallinen Elektroden nicht beobachtet. Wahrscheinlich würde auch an solchen Eisenelektroden das Maximum viel höher liegen. Doch dürften dieselben schwer herzustellen sein.

Der bis zum Maximum ansteigende erste Kurventeil veranschaulicht den Einfluss der Frequenz auf die Passivität: „Mit Erhöhung der Frequenz nimmt die Passivität ab.“

Gelegentlich der Mitteilungen über unsymmetrischen Wechselstrom komme ich auf die Passivitätserscheinungen noch näher zu sprechen.

Tabelle 6.

Blei in H_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen und Stromdichten.

Wechselzahl pro 1 Minute	I 2 n. H_2SO_4 4,6 Amp/qdm Elektrodenverl. in Prozent		Mittel	II 1 n. H_2SO_4 4,6 Amp/qdm Elektrodenverl. in Prozent		Mittel	III 1 n. H_2SO_4 10 Amp/qdm Elektrodenverl. in Prozent		Mittel	IV 4 n. H_2SO_4 4,6 Amp/qdm Elektrodenverl. in Prozent		Mittel	V 4 n. H_2SO_4 10 Amp/qdm Elektrodenverl. in Prozent		Mittel	amalg. Elektr. VI 4 n. H_2SO_4 4,6 Amp/qdm Elektrodenverl. in Prozent		Mittel
30	0,4	2,1	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	6,6	7,0	6,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,5	21,9	22,7	—	—	—
340	49,8	49,6	49,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,6	7,7	7,2
685	55,6	54,6	55,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,5	—	23,5	59,7	61,7	60,7	7,9	7,1	7,5
1 200	—	—	—	30,7	37,1	33,9	—	—	-	—	—	—	—	—	—	13,2	11,3	12,0
1 400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61,1	61,0	61,0	11,5	11,1	11,3
1 800	—	—	—	28,8	30,2	29,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 150	—	—	—	—	—	—	26,1	21,4 } 23,7	23,7	31,5	33,3	32,4	—	—	—	10,9	10,4	10,7
3 000	—	—	—	27,9	26,8	27,3	47,7	50,2	49,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 550	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50,6	53,3	52,9	—	—	—
4 160	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28,6	30,0	29,3	—	—	—	4,2	3,5	3,8
5 700	—	—	—	17,9	19,3	18,6	—	—	—	—	—	—	39,4	39,0	39,2	—	—	—
6 350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,2	19,7	17,4	—	—	—	—	—	—
6 500	27,8	30,4	29,1	—	—	—	46,0	48,0	47,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 160	—	—	—	15,8	15,9	15,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8 000	—	—	—	—	—	—	40,9	41,3	41,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8 300	—	—	—	10,6	11,3	11,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8 700	—	—	—	7,3	5,9	6,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 000	—	—	—	—	·	—	34,0	31,2	32,7	7,5	4,7	6,1	—	—	—	—	—	—
12 500	—	—	—	—	—	—	13,3	12,0	12,7	—	—	—	26,3	26,6	26,4	—	—	—
13 600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	1,2	1,2	—	—	—	—	—	—
17 000	—	—	—	—	—	—	2,0	2,3	2,2	—	—	—	2,9	2,9	2,9	—	—	—

C) Wechselstromversuche mit Blei in Schwefelsäure. Bildungsgeschwindigkeit schwer löslicher Niederschläge.

Schon Drechsel, Sheldon[1]) und Watermann u. a. begegneten bei ihren wechselstromelektrolytischen Versuchen der Bildung von Bleisulfat. Die Entstehung desselben bei Wechselstrom beansprucht deshalb ein besonderes Interesse, weil hier die Möglichkeit vorliegt, etwas über die Geschwindigkeit zu erfahren, mit welcher ein schwer löslicher Niederschlag entsteht. Dieser Frage wandten sich bekanntlich Le Blanc und Schick eingangs ihrer wiederholt zitierten Arbeit zu, veranlasst durch ein Patent von Richards und Roepper (D. R.-P. Nr. 105007), welches ein Verfahren zur Darstellung schwer löslicher Verbindungen mit Hilfe von Wechselstrom beschreibt. Le Blanc und Schick fanden mit Bezug auf das im Patente bezeichnete Cadmiumsulfid, dass die wechselstromelektrolytische Darstellung desselben oberhalb jenes Gebietes, in welchem fremde Einflüsse, wie Diffusion, Konvektion und Rührung, eine gewisse Ausbeute bewirken, nicht möglich ist[2]). Auch die Sulfide anderer Metalle, wie z. B. ZnS, Ag_2S, verhielten sich nicht günstiger. Es ist daher merkwürdig, dass wir im Falle des Bleisulfats tatsächlich einer schwer löslichen Verbindung begegnen, welche durch den einen Stromstoss gebildet und durch den Gegenstromstoss im Gegensatz zu den genannten Schwefelmetallen nicht reduziert wird. Worin dieses verschiedene Verhalten zu suchen ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die physikalische Beschaffenheit der Niederschläge eine massgebende Rolle spielt, vielleicht auch das Elektrodenmaterial[1]). Die Bildung von $PbSO_4$ bei Wechselstrom einerseits und das Verhalten des Bleis bei Gleichstrom anderseits haben in neuerer Zeit zu Hypothesen geführt, welche mit bekannten Tatsachen in einigem Widerspruch stehen. Zunächst seien jedoch die Resultate bei der Wechselstromelektrolyse erörtert, welche in Fig. 24 und Tabelle 6 zum Ausdruck gebracht sind.

Fig. 24.

Leiten wir einen Wechselstrom von etwa 3000 Wechsel pro Minute durch eine Lösung von 4 n. H_2SO_4 bei 4 bis 10 Amp/qdm Stromdichte, so beobachten wir an beiden Pb-Elek-

1) Sheldon und Watermann, Phys. Rev. 4, 325 bis 329 (1897).
2) Danneel, Z. f. Elektroch. 6, 275 (1899).

1) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 271 (Russ, Dissertation), 3. Auflage.

troden starke H-Entwicklung, schwer lösliches $PbSO_4$ fällt zu Boden und verteilt sich allmählich im Elektrolyten, denselben stark milchweiss trübend. Die Ausbeute an Bleisulfat ist hoch (etwa 60 %); die Bleibleche zeigen nach den Versuchen ein völlig blankes, wie amalgamiertes Aussehen. Steigern wir die Frequenz, so nimmt die H-Entwickelung an den Elektroden und die Bleisulfatausbeute ab, und schliesslich gelangen wir zu einer Wechselzahl, bei welcher sowohl die H-Entwicklung als auch die Ausbeute an schwefelsaurem Blei sich dem Werte Null nähern. In diesem Falle trifft der Gegenstromstoss schon ein, wenn die durch den vorangehenden Stromstoss gebildeten Pb-Ionen noch keine Zeit gefunden haben, mit den SO_4-Ionen des Elektrolyten zu der schwer löslichen Verbindung zusammenzutreten und auszufallen. Die gebildeten Pb-Ionen werden daher einfach wieder an die Elektrode zurückgeführt und abgeschieden. Erniedrigen wir aber die Frequenz unter 2000, so sollte man nach den Erfahrungen bei Cu, Zn u. s. w. in CNK erwarten, dass die Ausbeute an schwer löslichem $PbSO_4$ steigt und schliesslich 100 % erreicht. Merkwürdigerweise ist dies jedoch nicht der Fall. Die Ausbeute nimmt vielmehr ab und nähert sich schliesslich der Null. Die Gewichtsverluste an beiden Elektroden werden in diesem Gebiete ziemlich ungleichmässig und unsicher, und das Aussehen der Elektroden ist wesentlich anders als früher. Sie sind meistens grau bis weiss bedeckt (Bleistaub und Bleisulfat). Die H-Entwicklung ist gering. Die Kurven, welche die Versuchsergebnisse veranschaulichen, zeigen ein Maximum. Auf dem abwärts gehenden (zweiten) Teile der Kurven nimmt die Ausbeute mit Erhöhung der Frequenz ab, der aufsteigende Ast dagegen sagt das Umgekehrte aus.

Diese Verhältnisse erinnern lebhaft an die Resultate, welche Ni und Fe in CNK ergaben. Tatsächlich spricht Ruer[1]) auch von einer Passivität des Bleis bei Gleichstrom. Er vergleicht Pb mit Pt (und im Jahrbuch der Elektrochemie vom Jahre 1903, S. 410 ist dieser Vergleich auch auf Eisen erweitert) und deutet den Vorgang bei Wechselstrom in folgender Weise: Der eine Stromstoss bildet eine dünne Oxydschicht, und diese wird durch die kathodische Komponente des Wechselstroms zu einem niedrigeren Oxyd reduziert, welches sich in dem Elektrolyten freiwillig auflöst (z. B. $PbO_2 + H_2 = H_2O + PbO$; $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$). Durch die Arbeiten von Le Blanc und Bindschedler[2]), A. Isenburg[3]) und G. Just[4]) ist jedoch erwiesen, dass bei der Gleichstromelektrolyse PbO_2 nicht primär, sondern erst sekundär entsteht, dass also das Blei nicht passiv ist und O entwickelt, sondern unedel ist und in Lösung zu gehen strebt. Der primäre Vorgang besteht darin, dass Pb-Ionen in den Elektrolyten geführt werden und mit den SO_4-Ionen desselben Bleisulfat bilden. Diese schwer lösliche Verbindung haftet auf der Elektrode, falls in der Zeiteinheit eine genügende Menge gebildet wird, und verringert die freie Oberfläche derselben, vergrössert daher die Stromdichte. Diesen Umständen ist es zu verdanken, dass das Potential steigt und Sauerstoff und damit PbO_2 entsteht. Werden Stromdichte und Konzentration der H_2SO_4 genügend erniedrigt (0,06 % H_2SO_4, 0,5 bis 1 Amp/qdm), so erhält man auch bei Gleichstrom nahezu quantitative Ausbeute an $PbSO_4$. Bei der Wechselstromelektrolyse wird es von der Dauer der einzelnen Stromstösse abhängen, ob sich O an den Elektroden bildet (also PbO_2) oder nicht. Bei längeren Stromstössen, also bei niedriger Frequenz, liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Gleichstrom, d. h. die in der Zeiteinheit gebildete Menge $PbSO_4$ ist bei hinreichender Stromdichte gross genug, um an der Elektrode zu haften und sie zu bedecken, und das Sauerstoffpotential wird erreicht. Je kürzer die Stromstösse werden, um so weniger bedeckt sich die Elektrode mit $PbSO_4$ und um so grösser wird die Ausbeute an schwefelsaurem Blei, weil der gebildete Niederschlag sich von der Elektrode loslöst; hierbei greift der H des Gegenstromstosses noch helfend ein. Vom Maximum an sind demnach die Elektroden blank glänzend. Von diesem Punkte an sind wir frei von den geschilderten Nebeneinflüssen und die Ausbeute an $PbSO_4$ würde bei genügend grosser Bildungsgeschwindigkeit 100 % betragen; da letztere jedoch nicht gross genug ist, so ist die Ausbeute an schwefelsaurem Blei erheblich geringer als 100 % und wird bei weiterer Steigerung der Wechselzahl noch kleiner. Der abwärts gehende Kurvenast gibt also über die Bildungsgeschwindigkeit des $PbSO_4$-Niederschlages Auskunft. Diese Auffassung dürfte wohl die beobachteten Erscheinungen zwanglos deuten.

Wie aus der Fig. 24 ersichtlich ist, hat bei einer Stromdichte von 10 Amp/qdm in 1 n. H_2SO_4 in $^1/_{17000}$ Minute die Bildung des festen $PbSO_4$ praktisch noch nicht begonnen; bei einer Stromdichte von 4,6 Amp/qdm und gleicher Elektrolytkonzentration noch nicht in $^1/_{9000}$ Minute. Amalgamierte Bleielektroden liefern sehr viel niedrigere Ausbeuten als gewöhnliche, blank geschmirgelte Bleche.

Um bei den Wechselstromversuchen zu übereinstimmenden Werten zu gelangen, muss man besonders darauf achten, dass die Elektroden

1) Ruer, Z. f. Elektroch. **9**, 235 bis 239; Z. f. physik. Chemie **44**, 81 bis 113.
2) Z. f. Elektroch. **1902**, 255.
3) Ebenda **1903**, 275.
4) Ebenda **9**, 547 u. 548.

vor jedem Versuche eine gleichmässige, blanke Oberfläche besitzen. Andernfalls erhält man oft sehr schwankende Resultate.

Zinkoxalat ist ebenfalls eine schwer lösliche Verbindung, welche durch Wechselstromelektrolyse (mittels Zinkelektroden in Oxalsäurelösung) erhalten werden kann. Bemerkenswert ist, dass Zinkoxalat selbst mit höheren Stromdichten auch bei Gleichstrom entsteht, also eine Bestätigung für die oben beim $PbSO_4$ gegebene Auffassung des Vorgangs bei der Elektrolyse. Die Ausbeute an Zinkoxalat bei Gleichstrom in 1 n. Oxalsäure ist bei einer Stromdichte von etwa 4 Amp/qdm etwa 9 %. Es tritt starke Polarisation auf und Erwärmung des Elektrolyten auf 80 bis 90° C. Die Wechselstromversuche liefern höhere Ausbeuten. Es zeigt sich auch hier wiederum deutlich, dass Erhöhung der Frequenz die Ausbeute vermindert, Erhöhung der Stromdichte dieselbe vermehrt; ein aufsteigender Ast der Ausbeute-Wechselzahlkurve ist hier nicht beobachtet worden.

Tabelle 7.

Zink in 1 n. Oxalsäure bei Wechselstrom.

Wechselzahl pro 1 Minute	Stromdichte 4,6 Amp/qdm in Prozent	9,2 Amp/qdm in Prozent	18,4 Amp/qdm in Prozent
1000	14,9	—	—
1400	—	—	31
1900	—	25	—
2500	—	—	20
3100	8,7	—	—
4200	—	12,6	—

D) Ueber einige Passivitätserscheinungen.

Im Verlaufe dieser Arbeit begegneten mir eine Reihe von Beispielen, in welchen die Auflösung eines Metalles geringer war, als man nach dem Faradayschen Gesetze erwartete. Einige derselben lernten wir bisher schon kennen. Ich wies auch schon kurz darauf hin, dass die anodische Auflösung des Kupfers bei Gleichstrom in *CNK* mitunter abnorm verläuft und von Passivitätserscheinungen begleitet ist, die etwas näher beleuchtet seien:

1. Sowohl in 4 n. *CNK* als auch in 1 n. *CNK* löst sich das Kupfer meistens als Cuproion quantitativ auf, unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Anode.

2. Sowohl in 4 n. als auch in 1 n. *CNK*-Lösungen treten jedoch mitunter abnorme Verhältnisse auf, derart, dass die anodische Auflösung nicht quantitativ verläuft, sondern Passivität auftritt, sei es nun mit oder ohne gleichzeitige Gelb- bis Braunfärbung (Cyanausscheidung) des Elektrolyten.

Wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, verhält sich das Kupfer insbesondere in 1 n. *CNK*-Lösung relativ häufig passiv, und wenn man einerseits die Färbung oder Nichtfärbung der Lösung

Tabelle 8.

Passives Verhalten des Kupfers bei Gleichstrom.

a) *Cu* in 4 n. *CNK.*

Anodenverlust in Prozent	Stromdichte in Amp/qdm	Elektrolyt	Beschaffenheit der Anode
64,9	4,6	braun gefärbt	geschmirgelt
70,2	5,0	farblos	kristallin
66,6	4,0	desgl.	desgl.
58,9	4,0	"	"
97,0	4,0	"	"
65,0	4,0	"	"
44,5	4,0	"	"
54,9	4,0	"	"
37,1	2,0	"	"
56,7	4,0	"	"
65,4	4,0	"	"
53,6	4,0	"	"

b) *Cu* in 1 n. *CNK.*

Anodenverlust in Prozent I	II	Stromdichte in Amp/qdm	Elektrolyt I	II	Beschaffenheit der Anode
58,9	98,3	4,6	gelb	farblos	mit *Cu*-Staub bedeckt
53,4	100,3	4,6	"	"	desgl.
54,9	81,3	3,0	"	schwach gelb	"
57,5	56,7	3,0	"	gelb	"
62,7	64,4	4,6	"	"	"
101,1	80,0	4,6	farblos	gelblich	neue Anoden, geschmirgelt
76,6	98,4	4,6	gelb	farblos	in Alkohol abgeschreckt
95,3	92,5	4,6	farblos	"	—
60,2	84,6	5,0	gelb	gelblich	kristallin

durch ausgeschiedenes Paracyan beachtet und anderseits die Tatsache in Betracht zieht, dass die anodische Auflösung mitunter sogar weniger als 50 % ausmacht, so ist man geneigt, die Resultate der Gleichstromversuche in drei Gruppen einzuteilen:

1. Quantitative Auflösung als Cuproion.

2. Anodische Auflösung zwischen 35 bis 100 % schwankend; Elektrolyt farblos.

3. Anodische Auflösung zwischen 55 bis 100 % schwankend; Elektrolyt: um so stärker gelb und braun gefärbt, je mehr die Ausbeute von 100 % abweicht.

Welcher Natur das passive Verhalten des Kupfers in diesen Versuchen ist und wodurch die Passivität verursacht ist, konnte trotz äusserst mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es scheint indessen ein gewisser Zusammenhang der auftretenden Passivität mit dem sich an der Anode bildenden *Cu*-Staub zu bestehen[1]). Die Menge des letzteren ist oft verschieden; meistens beträgt sie etwa 1 %. Sobald die anodische *Cu*-Staubschicht sich loszulösen beginnt, was z. B. durch Steigerung der Stromdichte veran-

1) Fischer, Z. f. Elektroch. 9, 135 bis 137.

lasst werden kann, tritt Gelbfärbung des Elektrolyten auf. Diese Passivität des Kupfers in *CNK* braucht nicht zu verwundern, sie ist derjenigen des Nickels an die Seite zu stellen. Auffällig bleibt nur noch, dass der Elektrolyt in einem Falle farblos ist und im andern gelbe bis braune Cyanausscheidung zeigt. Die Färbung ist nur der Passivität des Kupfers zu verdanken, welches sich als Anode ähnlich wie Platin, *Ni* und *Fe*, nur in geringerem Maasse, edel verhält; entsprechend dem Grad der Passivität scheidet sich Cyan aus. Dass die Färbung manchmal ausbleibt, kann dadurch erklärt werden, dass sich in grossem Ueberschuss von *CNK* das Cyan auch farblos lösen kann. Nicht unwahrscheinlich ist auch folgende Deutung: Das *Cu* löst sich in diesem Falle zum Teil als zweiwertiges Ion[1]) auf, also als $Cu(CN)_2$, und dieses löst sich in viel überschüssigem *CNK*, wie der Versuch zeigt, in der Tat farblos auf, und aus der Lösung fällt ein weisser Niederschlag durch Säuren aus. Für diese zweite Möglichkeit spricht die Tatsache, dass an der Anode mitunter ein gelbgrünes Häutchen von $Cu(CN)_2$ sichtbar ist. Vielleicht treten beide Vorgänge mitunter nebeneinander auf, zumal doch auch Werte erhalten wurden, welche unter 50 % liegen, so dass die zweite Deutung nicht ausreicht.

Die Wechselstromversuche lehrten uns verschiedene Beispiele kennen, in welchen Passivitätserscheinungen als Folge einer bestimmten Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden gedeutet werden mussten („edles *Cu*", „edles Nickel"). Geschmirgelte und in Alkohol abgeschreckte Elektroden lösten sich viel weniger auf als kristalline. Grobkristalline Elektroden zeigten geringere Ausbeuten als feinkristalline. Derartige Passivitätserscheinungen können nicht auf Oxydschichten zurückgeführt werden; denn abgesehen davon, dass die Elektroden durch das Abschrecken in Alkohol ein völlig blankes Aussehen bekamen, würde eine eventuelle Sauerstoffschicht bei der Wechselstromelektrolyse sehr bald verschwinden; denn der Wechselstrom reduziert[2]), und wenn man eine mit *CuO* überzogene Elektrode verwendet, wird dieselbe, wie der Versuch zeigt, schon nach kurzer Behandlung mit Wechselstrom (in *CNK*) blank. Ausserdem verhalten sich ja derartige „edle" Elektroden bei der anodischen Behandlung in *CNK* aktiv, so dass diese bezeichneten Passivitätsbeobachtungen im Gegensatz stehen zu der Auffassung, welche Muthmann[3]) vertritt. Er sagt in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit, dass anodisches Behandeln mit Gleichstrom ein Metall passiviert, und dass das Abschmirgeln und Abschleifen eines Metalles sowie kathodische Behandlung dasselbe aktiver macht. Wir erkennen aus dem Obigen, dass dieser Satz von Muthmann nicht immer zutrifft, dass es vielmehr auch Passivitätserscheinungen gibt, welche in anderer Weise erklärt werden müssen, und insbesondere das folgende Kapitel E wird den Beweis liefern, dass mitunter „Abschleifen von Metallen", trotz kathodischer Behandlung derselben, nicht aktiviert, sondern passiviert.

Hier sei nur noch eine Bemerkung angefügt, welche Ruer[1]) vor einiger Zeit über die Auflösung des Platins in *CNK* bei Wechselstrom und über die Nichtauflösung desselben bei Gleichstrom machte. Ruer glaubt, dass „der Auftritt der dunkel gefärbten polymeren Cyanverbindungen die anodische Auflösung bei Gleichstrom verhindern und ferner, dass das Nichtauftreten der Färbung, bezw. des Paracyans bei Wechselstrom die vermehrte Löslichkeit des Platins bedingen könnte". Diese Auffassung halte ich für irrig; die braunen Cyanverbindungen sind nicht die Ursache der Passivität des Platins, sondern umgekehrt, das passive Verhalten des Platins oder irgend eines andern Metalles bei Gleichstrom in *CNK* ist die Ursache für das Auftreten der braunen Cyanverbindungen.

E) Versuche mit unsymmetrischem Wechselstrom.

Die hauptsächlichsten Resultate meiner Versuche mit unsymmetrischem Wechselstrom wurden auf der letzten Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft schon mitgeteilt, weshalb ich hier nur die dort nicht erwähnten Versuche geben geben will[2]).

Unsymmetrischer Wechselstrom ist ein geeignetes Hilfsmittel, um die Vorstellungen quantitativ zu prüfen, welche wir uns über die Elektrodenvorgänge bei symmetrischem Wechselstrom gebildet haben. Es liegt zwar kein Anlass vor, bei Wechselstrom irgend welche Komplikationen gegenüber Gleichstrom zu erwarten; dennoch ist es wünschenswert, einmal experimentell auch bei ungleich grossen Stromstössen die Auffassungen zu prüfen und eventuell zu bestätigen, welche wir über die elektrolytischen Vorgänge haben, um so mehr, als gerade in neuester Zeit A. Brochet und J. Petit die elektrolytische Wirkungsweise des Wechselstroms als sehr kompliziert deuten wollen.

1) von Bolton, Z. f. Elektroch. **2**, 188, fand Analoges bei *Cu* in Rhodankalium.

2) Schick, Dissertation, S. 63.

3) Muthmann und Frauenberger, Sitzungsberichte der bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München **1904**, 11; ferner Müller, Z. f. Elektroch. **10**, 518 bis 521.

1) Ruer, Z. f. Elektroch. **11** (6. Jan. 1905).

2) Z. f. Elektroch. **11**, Hauptversamml. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe; ferner Löb, Dissertation, S. 39—57.

Für die Wechselstromversuche wurden aus Gründen, welche kürzlich Le Blanc[1]) einem Einwande von Brochet und Petit gegenüber erörterte, Gleichstrom verwendet, welcher mittels eines Kommutators in Wechselstrom verwandelt wurde.

Das Verhältnis der beiden entgegengesetzt gerichteten Stromstösse wurde 1 : 3 gewählt.

Bezeichnet man mit A diejenige Elektrode, an welcher der längere Stromstoss in die Lösung tritt (Anode), mit K diejenige, an welcher der längere Stromstoss aus der Lösung und der kürzere in die Lösung (Kathode) tritt und beträgt die Kathodenzunahme der Kupfervoltameter 4a (a bedeutet diejenige Gewichtsmenge, welche an der Elektrode gelöst oder niedergeschlagen wird, während die Kupferbürsten über eine einzige Lamelle schleifen), so sind bei einer Elektrolyse von Kupfersulfatlösung mit Cu-Elektroden folgende Verhältnisse zu vermuten: Der längere Stromstoss, welcher bei A in die Lösung tritt, löst 3a an dieser Cu-Elektrode auf und schlägt aus der $CuSO_4$-Lösung auf K 3a nieder. Der Gegenstromstoss löst an K dagegen 1a auf und scheidet aus dem Elektrolyten auf A 1a ab, also hat

Elektrode A: 3a — 1a = 2a abgenommen und
„ K: 3a — 1a = 2a zugenommen,

falls die Elektrolyse in normaler Weise verläuft. Die Versuche ergaben, dass dies tatsächlich der Fall ist, wenn die $CuSO_4$-Lösung genügend konzentriert ist. Ist sie nur 1 n., so ist die Abweichung von dem theoretischen Werte mitunter erheblich. Es ist dies wohl auf eine Beteiligung von H-Ionen an der Elektrolyse zurückzuführen, welche infolge auftretender Verarmung an Cu-Ionen in der Nähe der Elektrode K stattfindet. Diese Auffassung findet eine Stütze darin, dass fast ausschliesslich die Elektrode K zu niedrige Werte zeigt. Eine weitere, noch deutlichere Bestätigung obiger Ansicht besteht darin, dass stärkere Kupfersulfatlösungen (2 n.) die Abweichungen der Gewichtsänderungen der Elektroden von dem theoretischen Werte vermindern und nahezu vollständig verschwinden lassen.

Normales Kupfer in 4 n. CNK bei unsymmetrischem Wechselstrom.

Nach der weitgehenden Uebereinstimmung der Tatsachen mit den Erwartungen und Auffassungen, welche über die Vorgänge bei der Wechselstromelektrolyse unsererseits geäussert wurden, konnte man absehen, dass bei der Elektrolyse von Cu in CNK bei unsymmetrischem Wechselstrom die Elektrode A ebenfalls

1) Le Blanc, Z. f. Elektroch. 11 (6. Jan. 1905).

Tabelle 10.
Cu in 4 n. *CNK* mit unsymmetrischem Wechselstrom.

Wechselzahl pro 1 Minute	Stromdichte 4,6 Amp/qdm: Elektrodenverlust von A in Prozent	von K in Prozent	Summa in Prozent	Wechselzahl pro 1 Minute	Stromdichte 9,2 Amp/qdm: Elektrodenverlust von A in Prozent	von K in Prozent	Summa in Prozent
400	72,4	24,2	96,4	1 000	70,8	21,0	91,8
1 700	68,7	20,5	89,2	—	—	—	—
6 700	67,4	14,4	81,8	6 200	69,4	18,4	87,8
11 200	61,6	4,4	66,0	7 000	67,4	17,0	84,0
12 000	55,3	4,4	59,7	12 000	65,5	15,9	81,8
14 400	55,2	6,5	61,7	—	—	—	—
16 000	48,9	4,7	53,6	16 000	56,6	18,0	74,5

Tabelle 11.
Cu in 1 n. *CNK*, unsymmetrischer Wechselstrom, Stromdichte 4,6 Amp/qdm.

Wechselzahl pro 1 Minute	Normale Elektroden: Elektrodenverlust von A in Prozent	von K in Prozent	Summa in Prozent	Passivierte Elektroden: Elektrodenverlust von A in Prozent	von K in Prozent	Summa in Prozent
5 500	31,9	22,9	54,8	43,4	3,8	47,2
5 850	25,9(?)	23,6	49,5	46,2	2,1	48,3
11 560	34,3	16,0	50,3	34,7	1,0	35,7
13 400	35,0	14,8	50,2	34,3	0,0	34,3
18 000	23,6	17,6	41,2	26,3	0,8	27,1
Cu in 4 n. *CNK*, Stromdichte 4,6 Amp/qdm.						
15 200	56,0	15,0	71,0	48,0	0,6	48,6

einen sehr viel grösseren Verlust als die Elektrode K zeigen würde, was Tabelle 10 bestätigt. Bemerkenswert ist, dass bei diesen Versuchen in 4 n. KCN sich auch die beiden Elektrodenverluste um annähernd 50% von einander unterscheiden und die Summe der Gewichtsverluste an beiden Elektroden annähernd gleich demjenigen Werte ist, welchen die Versuche mit symmetrischem Wechselstrom in CNK ergaben. Stillschweigende Voraussetzung ist, dass die Elektroden in der üblichen Weise vorbehandelt wurden (feinkristallin). Verwendet man 1 n. KCN-Lösung, so treten diese einfachen Beziehungen nicht mehr hervor, und bei Verwendung passiver Elektroden werden die Verhältnisse begreiflicherweise noch komplizierter.

Mit Sicherheit lässt sich aus Tabelle 11 nur der Schluss ziehen, dass insbesondere die passivierte Kathode K, an welcher doch energisch H entwickelt wird, gegenüber der passivierten Anode A viel höhere Passivität zeigt, also ebenfalls ein Beweis für die früher gefundene Tatsache, dass kathodische Behandlung nicht immer aktiviert.

Bezüglich des Verhaltens von Blei in H_2SO_4 bei der Elektrolyse mit unsymmetrischem Wechselstrom ist bemerkenswert, dass der anodische Stromstoss, d. h. der längere (bei A in die Lösung eintretende), bei höheren Wechseln Blei-

sulfat in guter Ausbeute liefert, während der kürzere Stromstoss nur sehr wenig $Pb SO_4$ liefert. Diese Tatsache ist mit der Auffassung von Ruer über die anodische Passivität des Bleis schwer vereinbar und bestätigt die Auffassungen, welche in dem betreffenden vorausgehenden Kapitel C über das Verhalten des Bleis bei Gleichstrom und Wechselstrom geäussert wurden. Es lässt sich mit Hilfe von unsymmetrischem Wechselstrom auch nachweisen, dass das Verhalten des Eisens in *CNK* hinsichtlich der Passivität durchaus nicht vergleichbar ist mit dem des Bleis in $H_2 SO_4$, welche Meinung im Jahrbuch der Elektrochemie vom Jahre 1903 vertreten ist; denn das Eisen liefert an *A*, d. h. mit dem längeren Stromstoss nicht wie *Pb* in $H_2 SO_4$ eine gute Ausbeute, sondern sogar einen geringeren Elektrodenverlust als die Kathode *K*. Diese Tatsache deutet auf wirkliche Passivität des *Fe* hin.

Zum Schlusse dieses Kapitels sei nur noch darauf hingewiesen, dass man mit Hilfe von unsymmetrischem Wechselstrom (1 : 3-Verhältnis der Stromstösse) auch *CdS* selbst bei einer Frequenz von etwa 20000 Wechsel pro 1 Minute noch in einer Ausbeute von 48,8 % erhalten kann. Doch liefert fast ausschliesslich der längere (anodische) Stromstoss diese Ausbeute, während die Elektrode *K* (Kathode) nur wenig aufgelöst wird.

Blei in $H_2 SO_4$ (2 n.) bei unsymmetrischem Wechselstrom.

Wechselzahl pro 1 Minute	Stromdichte 4,6 Amp/qdcm — Elektrodenverlust von *A* in Prozent	von *K* in Prozent
4 520	47,6	0,2
10 000	52,4	5,6
11 400	45,9	0,3
15 000	44,9	5,1

F) Ueber die Fällbarkeit der Metallsulfide aus cyankalischer Lösung.

Eine bekannte Trennungsmethode von *Cu* und *Cd* beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfide beider Metalle gegen *CNK*: *CuS* ist löslich, *CdS* unlöslich. Wie verhalten sich andere Metallsulfide gegen Cyankalium? In den Lehrbüchern der analytischen Chemie ist diese Frage meistens sehr lückenhaft berücksichtigt, obwohl sie von Interesse sein dürfte.

Wenn wir die verschiedenen Metalle hinsichtlich ihrer Fällbarkeit als Sulfide aus cyankalischer Lösung einerseits und hinsichtlich der kathodischen Ausscheidbarkeit aus cyankalischer Lösung anderseits vergleichen, so ergibt sich die weitgehende Beziehung, dass gerade diejenigen Sulfide fällbar sind, deren Metallionen auch bei Gleichstrom aus *CNK* ausgeschieden werden können. *Cu*, *Zn*, *Ni*, *Fe*, *Co* u. s. w. werden aus cyankalischer Lösung unter geeigneten Bedingungen bei Gleichstrom kathodisch nicht ausgeschieden, dank ihrer Komplexionsbildung; dieselben Metalle werden aus überschüssiger *CNK*-Lösung mit $H_2 S$ [bezw. $(NH_4)_2 S$] nicht gefällt. Anderseits: *Ag*, *Cd*, *Hg* u. s. w. werden bei Gleichstrom kathodisch unter gleichen Bedingungen wie oben abgeschieden; analog werden auch die Sulfide dieser Metalle aus cyankalischer Lösung mit $H_2 S$ gefällt.

Eine andere interessante Beziehung erhält man, wenn man noch das Atomgewicht berücksichtigt. Es ergibt sich, dass

	Fe	*Mn*	*Ni*	*Co*	*Cu*	*Zn*	(*As*	*Mo*)
Atomgewicht	56	55	58,7	59	63,6	65	(75	95)

in *CNK*-Ueberschuss lösliche Sulfide bilden, während

	Ag	*Cd*	*Hg*	(*Sn*	*Sb*	*Pb*	*Bi*	*Ur*)
Atomgewicht	108	119	200	(118	120	207	207,5	239)

u. s. w.)

aus cyankalischer Lösung als Sulfide fällbar sind.

Die obere Metallreihe zeigt Atomgewichte, welche sämtlich unter etwa 105 liegen, die untere Reihe enthält diejenigen Metalle, deren Atomgewichte höher als 105 liegen. Es ist überraschend, dass *Pd*, welches das Atomgewicht 106 hat, aus cyankalischer Lösung erst nach einigen Stunden allmählich ausfällt. Offenbar steht dieses Metall an der Grenze zwischen beiden Reihen. Wenn wir uns das periodische System der Elemente vergegenwärtigen, so liegen diejenigen Metalle, deren Sulfide in *CNK* löslich sind, einander nahe benachbart auf einem Kurvenaste (unterer Teil), während diejenigen Metalle, deren Sulfide aus cyankalischer Lösung fällbar sind, auf dem andern, folgenden Kurventeil einander benachbart liegen (Atomvolumen-Atomgewichtskurve, Nernst, 4. Auflage, S. 196, Fig. 17).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Le Blanc, unter dessen Leitung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich zu lebhaftem Danke verpflichtet für das unausgesetzte, ermunternde Interesse und die vielfachen Anregungen und Ratschläge, womit er diese Arbeit förderte.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

El. World and Eng. 45, 448. Apparatus for the Study of Radioactivity. Beschreibung eines Apparates der Willyoung & Gibson Co., New York. Ein bewegliches Aluminiumblättchen liegt an einem senkrecht feststehenden an und wird durch Ladung abgestossen. Die Abstossung wird an einer Skala gemessen. Die Anordnung ist also nicht neu. Unter dem Blättchen befindet sich ein kleiner Metalltisch, auf den das zu untersuchende Präparat gelegt wird. Die Isolierung des ganzen Apparates soll so gut sein, dass ein Ausschlag sich in 24 Stunden nicht ändert, während er durch Anwesenheit einer Spur Radium sofort verschwindet. H. D.

Journ. chim. phys. 3, 321—354. Ph. A. Guye. Nouvelle méthode pour la détermination physico-chimique exacte des poids moléculaires et des poids atomiques des gaz. Die Molekulargewichte der Gase lassen sich bekanntlich mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung berechnen. Nennt man M das Molekulargewicht des Gases, L das Gewicht des Normalliters, so ergibt sich:

$$\frac{M}{L}(1 + a)(1 - b) = 22{,}412.$$

Verf. führt eine Tabelle über die Werte an, die man nach voriger Gleichung und ferner nach der Avogadroschen Regel erhält und vergleicht sie mit den experimentellen Werten der internationalen Atomgewichtstabelle. Der Vergleich fällt aber so aus, dass auf den ersten Blick die Gleichung (1) keine grossen Vorteile zu bieten scheint. Nach einer früheren Arbeit des Verf. kann man aber die Werte von a und b aus den kritischen Daten berechnen. Folgende Tabelle enthält die hierzu nötigen Daten.

Gas	T_c	p_c	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^5$
H_2	32	19,4	28,8	73,7
N_2	128	33,6	275	174
N_2	127	33,0	276	176
O_2	154,2	50,8	266	139
CO	133,5	35,5	284	172
CO	131,9	35,9	274	168
Ar	152	50,6	260	138
CO_2	304,35	72,9	727	192
CO_2	303,98	72,93	721	191
N_2O	311,8	77,8	719	185
N_2O	308,4	75,0	723	189
N_2O	309,4	73,1	750	195
N_2O	309	71,9	761	198
HCl	325	83,0	726	180
SO_2	428,4	78,9	1345	251
C_2H_2	310	68,0	810	210
C_2H_2	308,25	61,03	879	231

So z. B. ist b berechenbar aus der Formel:

$$b_1 = 0{,}0004496\frac{T_c}{p_c} + 0{,}000001835\left(\frac{T_c}{p_c}\right)^2$$

Verf. leitet nun theoretisch die Gleichungen ab, die zur Ermittelung des Molekulargewichtes dienen können. Für die bei 0° permanenten Gase erhält man die Gleichung:

$$M = \frac{(22{,}412 + mT_c)L}{(1 + a)(1 - b)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Der Koëffizient m ist den für Sauerstoff vorliegenden experimentellen Werten entnommen und ist gleich 0,0000623. Für die bei 0° zu verflüssigenden Gase erhält man die Gleichung:

$$M = \frac{22{,}412\,L}{(1 + a_0)(1 - b_0)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin
$$a_0 = a\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2};$$

$$b_0 = b\left(1 + \frac{T_c - T}{T_c}\right)\left(1 + \beta\frac{p_c}{p}\right)$$

$$\beta = 0{,}0032229 \quad \log\beta = 3{,}50825.$$

Die Gleichung (1) für permanente Gase lässt sich mit Hilfe folgender Tabelle ausrechnen.

Gas	O_2	H_2	N_2	CO	A
L	1,4290	0,089873	1,2507	1,2504	1,7802
T_c	154,2	32	128	133,5	152
$a \cdot 10^5$	266	28,8	275	284	260
$b \cdot 10^5$	139	73,7	174	172	138
M	32	2,0153	28,013	28,003	39,866

Der Wert für Sauerstoff gleich 32 bildet die Grundlage. Hieraus und aus weiteren Einzelrechnungen erhält Verf. folgende Werte für das Atomgewicht.

H	S	C	N	Cl	A
aus H_2 1,0077	aus SO_2 32,065	aus CO 12,001	aus N_2 14,007	aus HCl 35,476	aus A 39,866
		aus CO_2 12,003	aus N_2O 14,006		
		aus C_2H_2 12,002			

Besonders ist darauf hinzuweisen, dass man für Stickstoff auch hier wieder den sehr viel niedrigeren Wert 14,01 erhält, während die internationale Tabelle noch immer den Stasschen Wert 14,04 führt. H. D.

Ib. 393—434. M. T. Godlewski. Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques. Abdruck aus dem Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie (vergl. Z. f. Elektroch. **11**, 121). H. D.

Ib. 435—454. P. Dutoit und A. Levier. Conductibilités limites de quelques électrolytes binaires dans l'acétone. Die vorliegenden Beobachtungen über die Leitfähigkeit von Acetonlösungen weichen sehr voneinander ab, insbesondere in Bezug auf den Grenzwert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. So haben im Gegensatz zu Carrara Laschinsky und Lemme einen Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nicht ermitteln können. Um diesen Widerspruch aufzuklären, bestimmten Verff. die Leitfähigkeit einer Reihe von Salzen in Acetonlösungen. Das Aceton selbst hatte ungefähr eine Leitfähigkeit von $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ bei 18°. Man kann aber durch weitere Reinigung auf $0{,}2 \cdot 10^{-7}$ kommen. Die Lösungen wurden meist hergestellt, indem aus der konzentrierteren Lösung eine bestimmte Menge herauspipettiert und durch reines Aceton ersetzt wurde. Die Bestimmungen wurden nach der bekannten Kohlrauschschen Methode gemacht, nur dass statt der platinierten Elektroden blanke genommen wurden. Die Anwendung platinierter Elektroden kann erhebliche Fehler verursachen, hauptsächlich wohl deswegen, weil die Elektroden eine bestimmte Menge des gelösten Salzes adsorbieren; dies verrät sich dadurch, dass die Leitfähigkeitswerte verschieden aus-

Tabelle 1.

$v =$	250	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	∞
LiBr	47	65	82	99,5	120,5	133,5	142	150,5	154	155
NaBr	73	88	104,9	120,2	136,5	145	150,9	157,2	158	158
KBr	—	—	—	126,5	139	147	152,5	155,5	—	155,5
NH_4Br	—	49,2	61	77,5	100,3	118,6	135,7	153	157	157,5
LiJ	—	113	125,6	135,8	145,4	150,1	154	157	157	157
NaJ	—	121	130,6	139,8	148,8	152,4	155	155,5	155,5	155,5
KJ	—	127,3	136,8	143,1	150,7	155	157	157,5	157,5	157,5
NH_4J	—	95,4	110,5	126,5	142	150	155,1	157	157,5	157,5
NaSCN	91,5	107	122	135,5	151	—	—	—	—	(169)
KSCN	113,4	126,7	139	148,5	158,5	163,5	167,5	170	170	170
NH_4SCN	66	83	102	122	144	157	166	170	171	171

fallen, je nachdem man die Lösungen bei fortschreitender Verdünnung oder bei fortschreitender Konzentration misst. Verf. gibt Zahlen und Kurven an, welche zeigen, dass mit blanken Elektroden schon von der Verdünnung 1500 ab ein Grenzwert für die molekulare Leitfähigkeit vollkommen erreicht ist. Misst man mit platiniertem Elektroden bei fortschreitender Verdünnung, so steigt die molekulare Leitfähigkeit linear mit Verdünnung und ist bei grossen Verdünnungen zu gross. Misst man dagegen bei fortschreitender Konzentration, so hat die Kurve „molekulare Leitfähigkeit | Verdünnung" ein Maximum und die Werte sind kleiner als mit blanken Elektroden. Ausserdem finden Reaktionen des Elektrolyten mit dem Lösungsmittel statt, was sich durch eine Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit verrät. Nach Ausschaltung dieser und weiterer Fehlerquellen erhält Verf. folgende Werte für die molekulare Leitfähigkeit μ bei der Verdünnung v. Die Werte der obenstehenden Tabelle 1 sind interpoliert, da die Messungen bei anderen Verdünnungen geschahen.

Das wesentliche Resultat ist, dass, wie in Wasser, Alkohol und Ammoniak, auch in Aceton die molekulare Leitfähigkeit der Elektrolyte bei grossen Verdünnungen konstant wird, eine Bestätigung der Dissociationstheorie. Folgende Tabelle 2 enthält die molekularen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung.

Tabelle 2.

	Li	*Na*	*K*	NH_4
Br	155	158	155,5	157,5
J	157	155,5	157,5	157,5
CNS	—	(169)	170	171
NO_3	132,2	—	—	—

Tabelle 3.

v	*K*	*Na*	*Li*	NH_4
		Jodide.		
500	0,808	0,776	0,720	0,606
1000	0,869	0,840	0,819	0,702
2000	0,909	0,899	0,865	0,803
5000	0,957	0,957	0,927	0,902
		Sulfocyanide.		
500	0,745	0,633	—	0,486
1000	0,818	0,722	—	0,597
2000	0,872	0,814	—	0,713
5000	0,932	0,894	—	0,842
		Bromide.		
500	—	0,557	0,419	0,312
1000	—	0,664	0,529	0,390
2000	0,816	0,761	0,642	0,492
5000	0,897	0,864	0,778	0,637

Das Gesetz von Kohlrausch von der unabhängigen Wanderung scheint sich auch hier zu bestätigen. Die Kationen *Li*, *Na*, *K* und NH_4 wandern mit gleicher Geschwindigkeit, die Ionen *Br* und *J* ebenfalls, während die Ionen *CNS* und NS_3 andere Geschwindigkeiten haben. Die Reihenfolge des Dissociationsgrades ist *K*, *Na*, *Li* und NH_4, ferner bei den Anionen *J*, *CNS*, *Br* und *Cl*. Vorstehende Tabelle 3 gibt einen Ueberblick über die Dissociationsgrade.

Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt in keinem Falle, nur bei sehr grossen Verdünnungen tritt Konstanz ein, was bei NH_4J und *NaJ* am deutlichsten zu Tage tritt, wie die folgende Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

NH_4J			*NaJ*		
v	α	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	v	α	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
1000	0,702	0,00164	1000	0,840	0,0044
2000	0,803	0,00164	2000	0,899	0,0040
5000	0,902	0,00166	5000	0,957	0,0043

Für andere Fälle lässt sich eine Formel:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \text{const. } v^n,$$

in der $n = 0{,}9$ ist, mit Erfolg zur Berechnung der Leitfähigkeit benutzen. H. D.

ib. 455—496. Harry C. Jones. L'existence d'hydrates dans les solutions aqueuses d'électrolytes (vergl. Z. f. Elektroch. **11**, 697, 693). H. D.

ib. 537—561. Ph. A. Guye und St. Bogdan. Détermination du poids atomique de l'azote. Analyse gravimétrique du protoxyde d'azote. Verff. bestätigen die physikalisch-chemischen Messungen von Guye (Seite 91) durch eine gewichtsanalytische Bestimmung des Stickstoffes in *NO*. Die Diskussion der klassischen Methode von Stas und seinen Schülern zur Bestimmung des Atomgewichtes des Stickstoffes zeigt, dass diese Methode keine genügende Sicherheit bietet, um die zweite Decimalstelle daraus zu berechnen. Den Verff. ergab die Analyse des *NO* den Wert 14,007 oder abgerundet 14,01 in vollständiger Uebereinstimmung mit den physikalisch-chemischen Messungen (vergl. Seite 91). H. D.

ib. 562—582. Jaquerod und St. Bogdan. Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote. Die Arbeit ist im Auszug bereits in den Comptes rendus erschienen und danach Z. f. Elektroch. **11**, 37, referiert worden. Die Zersetzung des N_2O mittels einer auf Rotglut erhitzten Eisenspirale gibt

für das Verhältnis $N_2 : N_2O$ den Wert 1,0686. Das Atomgewicht des Stickstoffes hieraus und aus den Gasdichten berechnet, führt zu dem Wert $N = 14{,}015$ mit einem wahrscheinlichen maximalen Fehler von ± 7 Einheiten in der dritten Dezimale. H. D.

Ib. 583—605. J. Traube. Osmose, diffusion, tension superficielle et solubilité. Die Arbeit ist bereits im Jahre 1904 deutsch veröffentlicht worden (vergl. Jahrbuch der Elektrochemie **11**). H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Erfind. u. Erf. 32, 70. E. Holthaus. Galvanische Primärbatterie. Die Batterie ist nach dem Prinzip der Voltasäule gebaut, indem positive und negative Elektroden zu einem starren Körper fest vereinigt sind. Die positive Elektrode, ein sogen. Beutelbrikett, ist ein Ring aus Kohlen mit einer Mischung von Graphit und Braunstein umpresst und mit Leinwand umwickelt. Darauf liegt eine Isolierscheibe, dann ein amalgamierter Zinkring, auf diesem ein Filzring, wieder eine Scheibe u. s. w. In die Bohrung der ganzen Elektrode hinein wird eine mit dem Elektrolyten gefüllte Tonzelle gesetzt. Aus dieser saugen die Filzplatten fortwährend Elektrolyt auf, während die Teile der Tonzelle, an denen die Zinkscheiben anliegen, glasiert sind. Das Element soll 2,49 Volt mit 0,63 Ohm haben. H. D.

ib. 157—159. J. S. Edström. Elektrische Gewinnung von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft. Eine kurze elementare Darstellung über Gewinnung von Kalkstickstoff nach dem Frankschen Verfahren und von Salpetersäure aus Luft nach dem Verfahren von Birkeland. H. D.

ib. 163—165. Praktische Erfahrungen über die Herstellung von Metallpapieren. Gewöhnlich werden die Metallpapiere durch Aufstreichen von Metallpulver hergestellt. Sie sind aber verhältnismässig wenig glänzend und das Metall haftet auch nicht sehr fest an dem Papier. Lebhaften Glanz und innige Vereinigung erhält man durch galvanische Herstellung. Man bringt als Anode das betreffende Metall und als Kathode ein anderes Metall in die Lösung eines Salzes des ersteren und erzeugt einen ganz dünnen Niederschlag, welcher sehr glatt wird, wenn die Kathode sorgfältig poliert war. Man bringt dann einen mit einem Klebstoff bestrichenen Papierbogen auf diese Unterlage und walzt ihn fest auf. Beim Trocknen wird das Metallhäutchen vom Papier so fest angesaugt, dass es sich leicht von der Kathode abziehen lässt, eventuell unter Zuhilfenahme von verdünnten Säuren abgelöst wird. Für Silberpapier bewährt sich eine Lösung von 20 g $KAg(Cu)_2$, 13 g KCN und 980 g Wasser, für Goldpapier 4 g $AuK(CN)_2$, 9 g KCN und 900 g Wasser, für Kupferpapier 18 g $CuSO_4$, 40 g Wasser und 6 g H_2SO_4. Besonders starke Verwendung dürften diese Metallpapiere für die Herstellung von Bürsten für Dynamomaschinen finden; dazu werden mehrere Lagen aufeinandergepresst und erwärmt, so dass das Papier verkohlt. Man erhält so Bürsten aus abwechselnden Metall- und Kohleschichten. H. D.

Ib. 32, 206—207. Armin Fischer. Galvanische Cadmiumüberzüge. Der beste Schutz für Eisen ist bekanntlich Zink, sieht aber unansehnlich aus. Sehr guten Schutz gewähren auch Cadmiumüberzüge. 32 g $CdCl_2$ in 500 g Wasser wird mit Sodalösung gefällt; das $CdCO_3$ wird ausgewaschen und in einer Lösung von 50 g KCN in einem Liter Wasser unter Erwärmen gelöst. Man elektrolysiert mit Cd-Anode bei 40° mit 4 bis 5 Volt. Der Niederschlag wird zinnweiss, ist aber härter als Zinn. H. D.

Ib. 209—210. Praktische Erfahrungen über die Herstellung roter Vergoldungen. Man soll möglichst reines Gold nehmen und die Farbennuancen durch Zufügung geeigneter Mengen von Ag oder Cu erzeugen; nicht etwa von Goldlegierungen (Münzen, Schmuckgold u. s. w.) ausgehen. Goldanode ist besser als Platinanode. H. D.

Ib. 32, 243—245. Karl Bieske. Herstellung eines praktischen Trockenelementes für kleine Betriebe. Verf. empfiehlt die Selbstanfertigung kleiner Elemente für Momentbeleuchtung, z. B. zur Beleuchtung von Uhren u. s. w. Er nimmt einen Zinkbecher als negative, ein Stück Bogenlampen-Kohlenstift von 5 cm Durchmesser als positive Elektrode, und stopft den Raum zwischen beiden durch ein mit NH_4Cl-Lösung getränktes Gemisch von Kohlen- und Braunsteinklein (Zwischenlage?) aus; darauf kommt eine Schicht von Sägespänen, und diese werden durch einen Aufguss von Wachs, Pech und dergl. zugedeckt. Durch die Decke geht eine kleine Röhre. Alle sonstigen öfter patentierten Zusätze, wie Zucker u. s. w. sind zwecklos. H. D.

Ib. 267—268. A. Neuburger. Herstellung von Glas auf elektrischem Wege. Eine kurze elementare Darstellung der neueren Erfahrungen auf diesem Gebiet. H. D.

Ib. 32, 297—298. Wilhelm Storr. Herstellung plastischer Metallniederschläge auf Glas und Porzellan. D. R.-P. Nr. 132856. Bisher wurde die Verzierung mit der Hand aufgemalt und eingepresst und dann darauf ein galvanischer Niederschlag erzeugt. Verfasser graviert die Zeichnung auf Kupfer, Stahl, Stein u. s. w. ein und füllt die vertieften Stellen mit einem metallischen Farbkörper, der mit einem Flussmittel gemischt ist, damit er später in die mit den Zeichnungen zu versehenden Gefässe eingebrannt werden kann. Die Zeichnung wird nach bekanntem Verfahren auf dem Gegenstand abgezogen oder abgedruckt und dann eingebrannt, worauf der Gegenstand in das galvanische Bad gebracht wird. Hervorgehoben sei noch, dass es leicht ist, Beschädigungen galvanisch auszubessern. H. D.

Ib. 401—402. Leicht ausführbare Vergoldung. Man soll sich das Goldchlorid nicht selbst herstellen, sondern kaufen, weil es dann reiner und billiger ist. Man löst 120 g Phosphorsaures Natron in 2 Liter destilliertem Wasser, setzt 20 g neutrales schwefligsaures Natron zu, 4 g KCN und 4 g $AuCl_3$. Es wird bei etwa 50° elektrolysiert. Oder man trägt in 2 Liter kochendes Wasser 30 g Ferrocyankalium und 30 g K_2CO_3, fügt während des Kochens 8 g $AuCl_3$ zu, ergänzt das Volumen auf 2 Liter und filtriert. Um grüne Vergoldung zu erzeugen, mischt man zu zwei Drittel obiger Lösung ein Drittel Versilberungsflüssigkeit hinzu, zur Rotvergoldung so viel Verkupferungsflüssigkeit, bis der gewünschte Ton erreicht ist. H. D.

Ib. 404—405. O. von Rothmund. Ein neuer Akkumulator. Derselbe besteht aus einer Zinklegierung und einer Bleisuperoxydelektrode. Beide lassen sich leicht gleichzeitig regenerieren. Die Kapazität soll pro Kilogramm betriebsfertiger Batterie 50 Wattstunden betragen und durch einen besonderen

Kunstgriff sich auf 70—80 Wattstunden erhöhen lassen. Die Spannung ist 2,3 bis 2,35 Volt. Es wird noch die Armierung besprochen. Ein Wagen mit guten Motoren und 500 kg Batterie soll mit obigem Akkumulator 200 bis 250 km laufen, während eine gleich schwere Bleibatterie nur 80 km fährt. H. D.

Ib. 32, 612—613. Untersuchung von Seifen auf Grund ihres Leitvermögens. Die Seife spaltet sich beim Gebrauch hydrolytisch in Alkali, welches die Fettschicht von der Haut wegnimmt, und in unlösliches saures fettsaures Alkali, welches den Schaum bildet (vergl. jedoch Z. f. Elektroch. **10**, 834 [1904]). Deshalb kann die Leitfähigkeit ein Beweis für die Güte der Seife sein. Je kleiner die Leitfähigkeit einer Seifenlösung ist, desto neutraler ist die Seife. Verf. gibt einige Zahlen für verschiedene Seifenarten an. H. D.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Thomas Alva Edison. D. R.-P. Nr. 166369, Kl. 21b. Patentiert vom 11. 12. 04 ab, ausgegeben am 15. 12. 05. Nickelsauerstoff-Verbindungen enthaltende und mit besser leitenden Stoffen versetzte wirksame Masse für positive Polelektroden von alkalischen Sammlern. Die Zweckmässigkeit des Zusatzes von Metalloxyden, z. B. auch von Wismutoxyd, zu den **Nichtbleiakkumulator-Elektroden** ist bekannt, aber der Hauptvorteil der Zumischung ist bisher nicht erkannt worden. Erf. hat nämlich gefunden, dass ein solcher Zusatz die Kapazität der Masse um 20% erhöht. Am besten nimmt man etwa 6 Teile Wismuthydroxyd auf 94 Teile Nickelhydroxyd. Ein Teil des Wismuthydroxyds geht zwar in Anhydrid über, der grössere Teil bleibt aber als Hydroxyd bestehen. H. D.

Hermann Mehner. D. R.-P. Nr. 166373, Kl. 21h. Patentiert vom 15. 1. 04 ab, ausgegeben am 15. 12. 05. Verfahren zur elektrischen Beheizung von **Oefen** für chemische und metallurgische Zwecke. Ein Nachteil des elektrischen Ofens ist bekanntlich, dass, falls die Beschickung selbst als Heizwiderstand dient, die Ofenwände leiten und leicht zerstört werden. Um dies zu vermeiden, schlägt der Erfinder vor, in der Mitte durch den schachtförmigen Ofen einen Strahl flüssiger Schlacke fliessen zu lassen, die aber besser leitend sein muss als die zu bearbeitende Beschickung. Dadurch bleibt der den Ofenwänden zunächst liegende Teil der letzteren verhältnismässig kühl. Die Patentschrift beschreibt keine Anordnung; nach Ansicht des Ref. wird es nicht leicht sein, eine brauchbare Anordnung nach diesem Prinzip zu erfinden. H. D.

Ernst Hoppe. D. R.-P. Dr. 166598, Kl. 12i. Patentiert vom 1. 7. 03 ab, ausgegeben am 19. 12. 05. Verfahren zur Darstellung von **Salzsäure** und Bromwasserstoffsäure aus ihren Bestandteilen. Die Vereinigung von Cl_2 und H_2 zu HCl ist eine wichtige Aufgabe für die Alkalichloridelektrolyse, deren Nebenprodukte diese beiden Gase bilden. Die Vereinigung mit Hilfe einer Kontaktsubstanz, z. B. Kohle oder Platin, führt häufig zu Explosionen und ist auch nicht quantitativ. Erfinder lässt das Chlorknallgas auf ein Oxychlorid der Metalle Al, Zn, Sn, Mg, Sb, Cd, Bi, B, Fe, Cr, Mn oder Mischungen derselben wirken. Die Reaktion geht nach der Formel:

$$ZnClOH + Cl + H = ZnCl_2 + H_2O.$$

Durch Erwärmen zersetzt sich aber das $ZnCl_2$ nach der Formel:

$$ZnCl_2 + H_2O = ZnClOH + HCl \text{ oder } = Zn(OH)_2 + 2HCl.$$

Man leitet das Chlorknallgas (oder auch Bromknallgas) entweder durch poröse Körper, die mit der konzentrierten wässrigen Lösung der zu zersetzenden Metallchloride getränkt sind; oder man lässt die Gase den herabträufelnden Chloridlösungen entgegenströmen; oder man lässt sie durch die Lösung hindurchstreichen. Die nötige Temperatur ist verschieden je nach der Natur des Chlorids. Im allgemeinen geben 100° gute Resultate. Bei einigen Chloriden ist eine höhere Temperatur anzuwenden, bei $SnCl_2$ eine niedrigere. Die Patentschrift beschreibt einen Laboratoriumsversuch, in welchem 62% des Gasgemisches in Salzsäure umgewandelt werden. Das überschüssige Chlor soll anderweitig verwendet werden. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 18. Januar 1906:

12o. B. 39796. Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters. B. Bibus und R. Scheuble, Wien. 19. 4. 05.

12p. C. 13200. Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 2. 12. 04.

12p. E. 10851. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Anm. E. 10419. A. Einhorn, München. 3. 2. 05.

12p. F. 18120. Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4 6-dioxypyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26. 10. 03.

12p. F. 19245. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30. 8. 04.

12q. V. 5778. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremethylenacetat. Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. 16. 7. 04.

21c. A. 12118. Einrichtung zum Laden transportabler Sammlerbatterieen. Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. 9. 6. 05.

21h. M. 27764. Elektrischer Induktionsofen nach Pat. 126606; Zus. z. Pat. 126606. Metallurgiska Patentaktiebolaget, Stockholm. 30. 6. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00, die Priorität auf Grund der Anmeldung in der Schweiz vom 11. 7. 04 anerkannt.)

22e. R. 20873. Verfahren zur Darstellung von Indigo aus α-Isatinanilid. A. Rahtjen, Hamburg. 6. 3. 05.

48a. E. 10468. Vorrichtung zur elektrolytischen Reinigung metallischer Oberflächen insbesondere von Metallstreifen. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 10. 12. 04.

Vom 22. Januar 1906:

1b. B. 38946. Verfahren und Vorrichtung zur nassmagnetischen Aufbereitung. G. G. Bring, Petersfors, Jernboas, Schweden. 11. 1. 05.

12e. C. 13926. Verfahren zur Trennung von Gasgemischen, deren Bestandteile verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen. C. Clamond, Paris. 9. 9. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00, die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 12. 9. 04 anerkannt.)

12g. P. 14895. Verfahren zur Darstellung endothermischer Verbindungen durch Erhitzung. R. Pawlikowski, Görlitz. 25. 5. 03.

12h. C. 12736. Verfahren zur Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 9. 5. 04.

12o. R. 20591. Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 31. 12. 04.

18a. R. 19987. Verfahren zum Brikettieren von mulmigen Erzen und dergl. C. Reinke, Bredelar i. W. 2. 8. 04.

21e. A. 12050. Elektrizitätszähler. H. Aron, Charlottenburg. 15. 5. 05.

40a. U. 2470. Verfahren zum Auslaugen von Erzen und dergl., welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten. O. Unger, Eichenau bei Rosdzin-Schoppinitz, O.-Schl. 7. 3. 04.

48d. S. 20156. Verfahren zum Härten von reinem Tantalmetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 13. 10. 04.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 18. Januar 1906:

21f. V. 5654. Vorrichtung zum Anheizen von Leitern zweiter Klasse. 12. 10. 05.

Vom 22. Januar 1906:

12i. K. 26136. Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Magnesiumsuperoxyd. 19. 10. 05.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Vom 22. Januar 1906:

21b. H. 28148. Verfahren zum Formieren von Elektroden für regenerierbare Primärelemente, bezw. Sammler. 12. 11. 03.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 22. Januar 1906:

1a. 168673. Kegelherd zur Erzaufbereitung, dessen Herdkörper aus sektorförmigen Platten mit einem zusammenhängenden Stoffbelag besteht und in seiner Neigung veränderlich ist. A. Demuth, Laurenburg a. d. Lahn. 7. 7. 05.

12h. 168601. Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei der Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8. 6. 04.

12i. 168450. Verfahren zur Darstellung von Nitrit. M. Binsfeld, Köln-Ehrenfeld. 1. 9. 04.

12o. 168451. Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetyldiäthylamid. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich am Rhein. 19. 8. 04.

12o. 168452. Verfahren zur Herstellung eines unlöslichen basischen Aluminiumacetats; Zusatz z. Pat. 160348. R. Reiss, Charlottenburg. 12. 4. 05.

12p. 168405. Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2, 4-Diimino-6-oxypyrimidinen; Zus. z. Pat. 162657. E. Merck, Darmstadt. 20. 12. 03.

12p. 168406. Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Pat. 163136. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7. 7. 04.

12p. 168407. Verfahren zur Darstellung von Dialkyloxypyrimidinderivaten; Zus. z. Pat. 163136. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6. 1. 05.

12p. 168553. Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. A. Einhorn, München. 2. 7. 04.

12q. 168408. Verfahren zur Herstellung von Wismutdisalicylat. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 1. 7. 05.

21b. 168412. Thermoelement. W. Hoskins, La Grange, Ill., V. St. A. 29. 12. 04.

21h. 168644. Einrichtung zur Sicherung der Heizwiderstände elektrischer Oefen, wie Muffeln und dergl. gegen schädliche Strombelastung. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 23. 2. 05.

32a. 168574. Verfahren zur Erzeugung von blasenfreier Quarzglasschmelze im Schmelzofen. J. Bredel, Höchst a. M. 27. 11. 04.

40c. 168648. Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen; Zus. z. Pat. 163448. Ganz & Comp., Eisengiesserei und Maschinen-Fabriks-Akt.-Ges., Ratibor. 27. 8. 04.

48b. 168533. Verfahren zum Plattieren von Draht und anderen Metallgegenständen. G. A. Goodson, Minneapolis, Minn., V. St. A. 31. 12. 04.

85a. 168493. Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser mittels ozonhaltiger Luft oder dergl. Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. 10. 1. 04.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

339090. Jone. 18. 10. 04. Pile hydroélectrique chimiquement régénérable avec méthode et appareil pour son emploi. Auch hier ist das Kohlenelement wieder einmal erfunden worden, und zwar sollen alle verbrennbaren und dabei Wärme liefernden Stoffe dafür brauchbar sein, soweit sie im stande sind, Metalloxyd, wie z. B. *SnO*, in das Metall zu reduzieren. Der Erfinder hat, wie er angibt, ein derartiges Element von grosser Ausbeute und hoher EMK sowie äusserst kleinem Widerstand konstruiert. Die negative Elektrode besteht aus einem Metall, dessen Oxyd in der Wärme durch Kohle reduzierbar ist, z. B. *Sn*, *Cd*, *Pb*, *Sb* u. s. w. Als positive Elektrode nimmt der Erfinder ein Metalloxyd oder ein Metall, wie Kohle, *Ni*, *Ag*, *Fe* u. s. w. und als Depolarisator ein Edelmetalloxyd, z. B. *AgO* oder *HgO*.

Als Flüssigkeit dient eine konzentrierte *KOH*-Lösung. Während des Arbeitens wurden die Elemente auf 160° erwärmt. Das *HgO* wird durch *Sn* reduziert, wodurch ein Strom entsteht. Das *Hg* wird wieder gewonnen und das *SnO* zwecks Metallgewinnung reduziert. Das *Hg* wird in Nitrat umgewandelt, diese durch Erhitzen in Oxyd und die salpetrigen Dämpfe werden in HNO_3 verwandelt u. s. w. H. D.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Oesterreich.

Einspruchsfrist bis 1. März 1906.

Kl. 12. R. Sauerbrey, Stassfurt. Vakuum-Verdampfung in getrennten Räumen. Das beide Räume verbindende Steigrohr steigt von dem Heizkörper aus nach dem Verdampfer innerhalb des Fallrohres senkrecht bis zur Oberfläche der Verdampfflüssigkeit empor, zu dem Zwecke, eine Salzablagerung an der Flüssigkeitszuführungsstelle zu vermeiden.

Kl. 18b. G. Gin, Paris. Stromanschluss-Stücke für elektrische Oefen zum Raffinieren von Stahl mit mehrfach hin- und hergewundenem Schmelzkanal, welche den Boden der Behälter an den Enden des Schmelzkanals bilden und durch einen Wasserstrom gekühlt sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanal für den Kühlwasserstrom in den Stromanschluss-Stücken nächst des äusseren Umfanges angeordnet ist, so dass das eventuelle Schmelzen des Blockes auf den mittleren Teil beschränkt ist und seitliche Zerstörungen vermieden werden.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1906.

Die Hauptversammlung unserer Gesellschaft wird in den Tagen vom 20. bis 23. Mai in Dresden stattfinden. Das allgemeine Programm wird sein:

Sonntag, den 20. Mai: Begrüssung der Teilnehmer.
Montag, den 21. Mai: Sitzung.
Dienstag, den 22. Mai, Vormittags: Sitzung;
Nachmittags: Besichtigungen;
Abends: Festessen.
Mittwoch, den 23. Mai: Ausflug.
Die Anmeldung von Vorträgen wird baldigst erbeten.

VI. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, unter dem hohen Protektorate Sr. Majestät des Königs von Italien.

Unter Bezugnahme auf die in Heft 49 und 51 des vorigen Jahrganges gemachten Mitteilungen teilen wir jetzt mit, dass für den Kongress die Tage vom 26. April bis 3. Mai bestimmt sind. Alle unsere Mitglieder haben eine Broschüre, welche ein Anmeldeformular und alle weiteren, bis jetzt feststehenden Mitteilungen über die Abhaltung des Kongresses enthält, zugesandt bekommen. Weitere Exemplare können von dem Sekretariat des Kongresses, Rom, Via Panisperna Nr. 89, bezogen werden. Als Redner in den allgemeinen Sitzungen sind bis jetzt die Herren Henri Moissan, William Ramsay und Otto N. Witt angemeldet

Für die unsere Mitglieder besonders interessierende Sektion X, Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, deren Vorsitzender Herr Professor Rafaello Nasini in Padua ist, sind ebenfalls eine grössere Anzahl von Vorträgen angemeldet. Es handelt sich dabei um 28 Einzelvorträge und um sieben Themata, die zur Diskussion unter Ernennung von Referenten gestellt werden sollen. (Siehe Heft 6 dieser Zeitschrift.)

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 16. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1048. Paul, Dr. Josef, Bad. Rheinfelden, Elektrochemische Fabrik „Natrium"; durch Fr. Roessler.

Nr. 1049. Moser, Alexander, Karlsruhe i. B., Kochstrasse 3; durch F. Haber.

Adressenänderungen.

Nr. 626. Helbig, jetzt Fabbrica Soda in Immicello-Brescia (Italien).

„ 723. Rieder, jetzt Ingénieur électrochimiste, Usine Calypso, St. Michel-Maurienne (Savoie).

„ 724. Helfenstein, jetzt Carbidfabrik Deutsch-Matrei, A.-G., Deutsch-Matrei (Tirol).

„ 830. Schaefer, jetzt Leipzig-Reudnitz, Johannis-Allee 9.

„ 931. Lichtenstein, jetzt: Königinhof a. E. (Böhmen).

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 9. Februar 1906. Nr. 6. (S. 97—108.)

AUS DER PRAXIS DES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN UNTERRICHTS.

Von *R. Luther*.

1. Die Vorzeichen in der Thermodynamik.

Jeder Anfänger, der sich mit den Grundlagen der Thermodynamik beschäftigt, wird die ausserordentliche Mannigfaltigkeit in der Bezeichnung der thermodynamischen Fundamentalgrössen störend empfunden haben. Noch unangenehmer, nicht bloss für den Anfänger, sondern auch für den Vorgeschrittenen ist die Verschiedenheit in den Vorzeichen, deren sich die einzelnen Autoren bedienen. Zur raschen Orientierung benutze ich in solchen Fällen die untenstehende Tabelle, die vielleicht auch für andere Fachgenossen von Vorteil sein kann.

Pädagogisch am bequemsten erscheint mir die Vorzeichenwahl der letztgenannten vier Autoren, da sie sämtliche Beträge einheitlich entweder ausschliesslich vom Standpunkt der Aussenwelt, oder ausschliesslich vom Standpunkt des Systems bilanziert. Die Haberschen Vorzeichen haben den grossen Vorteil, dass sie ausserdem in Uebereinstimmung stehen mit dem eingebürgerten Vorzeichen der Thermochemie.

2. Ableitung der Gesetze des osmotischen Druckes.

In den Lois d'equilibre chimique[1]) und in dem ersten deutschen Auszug[2]) leitet van't Hoff das Avogadrosche und Gay-Lussacsche Gesetz für gelöste Gase ($p \cdot v = RT$) aus folgenden Prämissen ab:

1. Boyle-Gay-Lussac-Avogadro für Gase ($P \cdot V = RT$).

2. Henry ($V/v = a =$ konst.).

3. Pfeffer-Boyle für osmotischen Druck ($pv = b =$ konst.).

In seinen bekannten Vorlesungen über theoretische Chemie, Heft 2, leitet van't Hoff auf Grund einer Korrespondenz mit Donnan die Gesetze des osmotischen Druckes ($p \cdot v = RT$) ohne Benutzung des Pfeffer-Boyleschen Gesetzes ab. Dieses ergibt sich vielmehr als Resultat. Dagegen macht van't Hoff im Laufe der Rechnungen implicite eine Annahme, die sich etwa folgendermaassen formulieren lässt: Für unendlich verdünnte Lösungen ist der osmotische Druck = 0, also

3a) $$p_{v=\infty} = 0.$$

Die vollkommen richtige van't Hoff-Donnansche Ableitung ist erfahrungsmässig für den Anfänger wenig übersichtlich und meist schwer verständlich. Mir scheint folgende Ableitung, die ich in aller Kürze gebe, einfacher und übersichtlicher. Sie stützt sich auf die gleichen Prämissen, wie die zweite van't Hoffsche.

(1. $PV = RT$; 2. $\frac{V}{v} =$ konst.; 3a) $p_{v=\infty} = 0$).

Zunächst wird auf den selbstverständlichen Satz hingewiesen, dass der Inhalt einer geschlossenen Fläche sowohl als $\int y\,dx$, wie als $\int x\,dy$ ausgedrückt werden kann. Die Arbeit bei einem beliebigen Kreisprozesse ist also

$$A = \oint p \cdot dv = \oint v \cdot dp.$$

Letzteres Integral legen wir der Berechnung des ursprünglichen van't Hoffschen Kreisprozesses zu Grunde. Dieser isotherm reversible Kreisprozess besteht aus vier Operationen, die

1) Deutsch von G. Bredig, Ostw. Klassiker.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 481 (1887).

		Wir (Aussenwelt, Reservoire) erhalten, System (Maschine) gibt ab:			Wir (Aussenwelt, Reservoire) geben ab, System (Maschine) erhält:		
		Energie	Wärme	Arbeit	Energie	Wärme	Arbeit
Clausius	Mech. Wärmethor.	$-dU$	$-dQ$	$+dW$	$+dU$	$+dQ$	$-dW$
Gibbs	Therm. Stud.	$-d\varepsilon$	$-dH$	$+dW$	$+d\varepsilon$	$+dH$	$-dW$
Helmholtz	Vorlesungen	$-dU$	$-dQ$	$+dA$	$+dU$	$+dQ$	$-dA$
Maxwell	Theorie d. Wärme	$-dE$	$-W$	$+A$	$+dE$	$+W$	$-A$
van't Hoff	Lois d'equil.		$-Q$	$+F$		$+Q$	$-F$
Nernst	Theor. Chem.	$+U$	$-Q$	$+A$	$-U$	$+Q$	$-A$
Duhem	Traité élement.	$-dU$	$+dQ$	$-d\mathfrak{S}$	$+dU$	$-dQ$	$+d\mathfrak{S}$
Planck	Thermodynamik	$-dU$	$-Q$	$-A$	$+dU$	$+Q$	$+A$
Helm	Math. Chem.	$-dE$	$-dQ$	$-dA$	$+dE$	$+dO$	$+dA$
v. Oettingen	Therm. Bezieh.	$-dE$	$-dQ$	$-dS$	$+dE$	$+dQ$	$+dS$
Haber	Therm. Gase	$+dU$	$+q$	$+A$	$-U$	$-q$	$-A$

mittels Cylinder, Kolben und halbdurchlässiger Wände ausgeführt werden[1]).

1. Ein Mol Gas wird aus der Lösung in den Glasraum hinausgepresst, während der Gasdruck P und der osmotische Druck p konstant bleiben.

Gewinn und Leistung = o.

2. Das Mol Gas wird verdünnt, bis der Druck um dp sinkt.

Gewinn $= V \cdot dp$.

3. Das Mol Gas wird bei konstantem Gasdruck $P + dP$ und konstantem osmotischen Druck $p + dp$ in die Lösung gepresst.

Gewinn und Leistung = o.

4. Das gelöste Mol Gas wird konzentriert, bis der osmotische Druck um dp steigt.

Leistung $= v \cdot dp$.

Da der Kreisprozess isotherm und reversibel ist, so ist

$$v \cdot dp = V \cdot dP \text{ oder } dp = \frac{V}{v} dP.$$

Da nach Henry $\frac{V}{v} = \text{konst.}$, so erhält man durch Integration

$$p = \frac{VP}{v} + \text{Integrationskonst.}$$

Die Integrationskonstante muss wegen $p_{v=\infty} = 0$ ebenfalls = o sein, woraus sich das gesuchte Resultat ergibt

$$pv = P \cdot V = R \cdot T.$$

Es sei noch bemerkt, dass die Benutzung des obigen Hilfssatzes bei Kreisprozessen sehr häufig zu wesentlichen Vereinfachungen führt, da alle Operationen bei absolut konstantem Druck den Wert o ergeben. Das Differential $v \cdot dp$, resp. das Integral $\int v dp$, die ihrer Dimension nach, natürlich, Arbeiten sind, haben eine sehr einfache und anschauliche Bedeutung, worauf ich aber hier nicht näher eingehen will.

3. Ableitung der Reaktionsisotherme.

Bekanntlich hat van't Hoff zur Ableitung der Reaktionsisotherme, resp. zur isothermen Gewinnung der maximalen Arbeit, welche ein chemischer Vorgang liefern kann, einen Mechanismus mit Kolben und halbdurchlässigen Wänden erfunden, welcher die nötigen Operationen in sehr anschaulicher Form auszuführen erlaubt. In gewissen Fällen geht aber die Anschaulichkeit verloren, denn die erforderlichen Operationen mit Additions-Dissociationsvorgängen (z. B. HCl(Gas) + NH_3(Gas) $\longrightarrow NH_4Cl$(Gas)) scheinen im van't Hoffschen Mechanismus im Prinzip nicht realisierbar zu sein. Man müsste nämlich im stande sein, aus dem Gleichgewichtsraum undissociierten NH_4Cl-Dampf mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand zu entfernen und diesen Dampf für sich auf die gewünschte Konzentration bringen, ohne dass er während dieser Operationen dissociiert.

Nernst[1]) schreibt hierzu: „Ueber dies Bedenken hilft uns aber die Bemerkung hinweg, dass wir die betreffende Molekülgattung nur schnell genug dem Reaktionsgemische zu entziehen und in einen Zustand zu bringen brauchen, in welchem die Dissociation nicht mehr stattfindet, z. B. in einen Zustand starker Kondensation oder in ein nicht dissociierendes Lösungsmittel, wodurch der beschriebene Vorgang in einer für das Endresultat gänzlich belanglosen Weise modifiziert wird. Gibt man nur die Möglichkeit zu, dass man schnell genug zu operieren vermag, so ist der beschriebene Vorgang in allen Fällen realisierbar". Ich glaube nicht, dass die Ueberführung in einen Zustand starker Kondensation oder in ein nichtdissociierendes Lösungsmittel die Bestimmung der maximalen Arbeit für die Reaktion

$$HCl \text{(Gas)} + NH_3 \text{(Gas)} \longrightarrow NH_4Cl \text{(Gas)}$$

in ganz belangloser Weise modifiziert. Dagegen ist es vollkommen richtig, dass man durch genügend rasches Operieren NH_4Cl-Dampf, wenigstens vorübergehend, in modifiziertem Zustande erhalten kann. Die Realisierbarkeit des gewünschten Vorganges ist also durch die Konkurrenz der Operationsgeschwindigkeit und der chemischen Zerfallgeschwindigkeit bedingt. Da nun ein sehr rasches Operieren mit Kolben und Cylinder Reversibilität und Isothermie auszuschliessen scheint, so kann die Realisierbarkeit des Vorganges nur dann in anschaulicher Weise gewährleistet sein, wenn man voraussetzt, dass die Dissociationsgeschwindigkeit willkürlich beliebig klein gemacht werden kann.

Ebenso wie Carnot für seinen Kreisprozess willkürlich die Temperaturausgleichgeschwindigkeit durch „vollkommene" Nichtleiter, resp. Leiter regelt, ebenso wie die Thermodynamik der Strahlung die Herstellung des stabilen Strahlungszustandes durch Verwendung von „vollkommenen" Spiegeln u. s. w. nach Bedarf beliebig verlangsamt, so muss auch bei der Ableitung der Reaktionsisotherme über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit frei verfügt werden können: Die Reaktionsgeschwindigkeit muss gross im Gleichgewichtsraum, klein in den dissociationsfähigen Gasen sein. Dies lässt sich durch ideale positive und negative Katalysatoren[2]) erreichen. Wenngleich keineswegs für alle Reaktionen derartige Katalysatoren bekannt sind, so gibt es doch eine ganze Reihe von Fällen, wo katalytische Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bereits gefunden sind. Eine Extrapolation auf noch unbekannte Fälle ist ebenso

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 488 (1887).

1) Theor. Chemie, 4. Aufl., S. 633.

2) Vergl. Gibbs, Thermodyn. Studien, S. 168.

berechtigt oder unberechtigt, wie die Annahme halbdurchlässiger Wände für solche Stoffe, für die derartige Wände bisher noch nicht experimentell realisiert sind. Gerade in dem gewählten Beispiel $HCl + NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl$ ist nun ein entsprechender Katalysator in Gestalt von Wasserdampf bekannt. Eine Spur Wasserdampf im Gleichgewichtsraum, eine Wand, die nur NH_4Cl-Dampf, aber keine Spur H_2O-Dampf durchlässt, würden es ermöglichen, dass sämtliche Operationen gedanklich bequem realisierbar erscheinen.

Auch die von Turbaba[1]) sowie Hollmann[2]) untersuchte gegenseitige Umwandlung von Acetaldehyd in Paraldehyd ist ein pädagogisch gutes Beispiel.

4. Symbasie und Antibasie.

Man ist in der Sprache und in der Schrift sehr häufig gezwungen, etwa folgende Ausdrücke zu benutzen: Die Grösse y wächst mit wachsendem x, oder die Aenderung von y ist gleichsinnig mit der von x, oder zwischen den Grössen y und x besteht ein Parallelismus u. s. w. In allen diesen Fällen wird über die spezielle Art der Funktion zwischen x und y nichts ausgesagt, wohl aber wird mehr behauptet, als dass überhaupt eine Beziehung besteht. An Stelle der obigen schleppenden und manchmal zweideutigen Ausdrücke schlage ich vor, eine derartige funktionale Verknüpfung, die durch einen positiven Wert von $\frac{dy}{dx}$ und $\frac{dx}{dy}$ charakterisiert ist, mit dem Ausdruck Symbasie, die Grössen y und x selbst symbat zu bezeichnen, dagegen von Antibasie zu reden, resp. die Grössen y und x antibat zu nennen, wenn $\frac{dy}{dx}$ und $\frac{dx}{dy}$ negativ sind. Ich glaube, dass die vorgeschlagenen Ausdrücke einem vorhandenen Bedürfnis entgegenkommen, denn wiederholt wird in Ermangelung eines passenden Ausdrucks von angenäherter oder qualitativer Proportionalität, mitunter von Proportionalität schlechtweg gesprochen, wo nur Symbasie gemeint ist. Die vorgeschlagenen, dem Griechischen entnommenen Ausdrücke sind bequemer als die gleichsinnigen lateinischen: concrescent, contracrescent.

Die Einführung eines besonderen Symbols für symbate und antibate Abhängigkeit erscheint überflüssig, wohl aber macht sich manchmal das Bedürfnis geltend, ein Symbol für den Ausdruck: „Die Grösse y ist unabhängig von x" zu besitzen.

Leipzig, Januar 1906.

(Eingegangen: 16. Januar.)

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 505 (1901).

2) Ebenda **43**, 129 (1903).

KOLORIMETRISCHE AFFINITÄTSMESSUNGEN.

Von *Eduard Salm.*

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.)

Die Kenntnis der Dissociationskonstanten der Säuren und Basen hat in neuerer Zeit eine erhebliche theoretische und praktische Bedeutung erlangt. Zur Bestimmung dieser wichtigen Grössen ist denn auch eine ganze Reihe von Methoden ausgearbeitet worden, welche aber alle mehr oder weniger zeitraubend und beschränkt in ihrer Anwendbarkeit sind.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Messung des $H^{\cdot}$-Ionengehaltes[1]) einer Lösung auf kolorimetrischem Wege beruht auf den Farbenänderungen, welche die als Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie gebräuchlichen Stoffe in Lösungen verschiedener $H^{\cdot}$-Konzentration aufweisen[2]). Der Farbenumschlag verschiedener Indikatoren wird gemäss ihrer verschiedenen Stärke bei sehr verschiedenem $H^{\cdot}$-Gehalt erfolgen, so dass diese für jede Reaktionsstufe charakteristischen Indikatorfärbungen sehr bequem zur Bestimmung des Grades der Acidität oder Alkalescenz einer Lösung verwertet werden können.

Zur Ausführung der Messungen nach diesem kolorimetrischen Prinzip bedarf man einer lückenlosen Serie von genau definierten Vergleichslösungen. Das Gesamtgebiet aller in wässeriger Lösung vorkommenden Reaktionsstufen liegt nach den Kohlrauschschen Messungen an bestleitender Salzsäure und bestleitender Kalilauge[1]) ungefähr zwischen den Grenzen 2 n. $H^{\cdot}$ und 2 n. $OH' = 5 \times 10^{-15}$ n. $H^{\cdot}$. Zur Herstellung einer Vergleichsskala hat Friedenthal dieses Intervall in 17 nach absteigenden Zehnerpotenzen des $H^{\cdot}$-Ionengehaltes geordnete Stufen eingeteilt. Die Richtigkeit der verschiedenen Stufen ist durch Gaskettenmessungen[2]) in um-

1) Es wird sich empfehlen, die absolute Reaktion einer Lösung der Einfachheit halber auch in alkalischen Medien durch die Konzentration der Wasserstoffionen auszudrücken.

2) Friedenthal, Z. f. Elektroch. **10**, 114 (1904); Salm, ebenda 342.

1) Siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 154 u. 158.

2) Vergl. Z. f. Elektroch. **10**, 342 (1904).

	C	$C_{H^\cdot}$	α	K	K_0
Oxalsäure	$^1/_{10}$	6×10^{-2}	6×10^{-1}	0,09	0,1
Weinsäure	$^1/_{10}$	1×10^{-2}	1×10^{-1}	0,0011	0,00097
Fumarsäure	$^1/_{20}$	7×10^{-3}	$1,4 \times 10^{-1}$	0,0011	0,00093
Kamphersäure	$^1/_{80}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-2}$	0,000025	0,0000225

fangreicher Weise geprüft worden, wobei sich eine bemerkenswerte Uebereinstimmung zwischen den gemessenen Werten für die $H^\cdot$-Ionenkonzentration der einzelnen Lösungen und den aus der Leitfähigkeit ermittelten Zahlen — auch in den stärksten Stufen — ergeben hat.

Nachdem so eine sichere Grundlage gewonnen war, wurde dazu übergegangen, die Färbungen der Standardlösungen mit den verschiedenen Indikatoren zu untersuchen. Für alle Reaktionsstufen wurden Indikatoren ermittelt, welche die betreffende Wasserstoffionenkonzentration durch einen deutlichen Farbenumschlag anzeigen. Durch Vergleich der Färbungen der zu prüfenden Flüssigkeit mit der Färbung der gleichen Menge der Standardlösungen ist es ein leichtes, nicht nur die Grössenordnung, sondern durch Herstellung entsprechend verdünnter Vergleichsflüssigkeiten in kurzer Zeit mit ausreichender Genauigkeit auch die Zehntelstufe des H-Ionengehaltes zu ermitteln.

Im folgenden seien die Resultate der kolorimetrischen Affinitätsmessung bei einigen zweibasischen Säuren angeführt [1]). Gerade bei zweibasischen Säuren wird die Bestimmung der Dissociationskonstante aus Leitfähigkeitsmessungen durch den Umstand erschwert, dass in stärkeren Verdünnungen, welche zur Auswertung von Λ_∞ angewendet werden, die Säure ternär dissociiert und dann nicht mehr dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, welches nur für binäre Elektrolyte gilt, gehorcht. Man bebeobachtet dann einen „Gang" der Konstante. Bei dem kolorimetrischen Verfahren fallen diese Schwierigkeiten vollständig weg, da zur Ermittlung des Dissociationsgrades die Bestimmung des $H^\cdot$-Ionengehaltes auch in den höchsten Konzentrationen erfolgen kann.

Es bedeutet: C die Konzentration der Säure in Mol pro Liter, $C_{H^\cdot}$ die gefundene Wasserstoffionenkonzentration, α den Dissociationsgrad, K die Dissociationskonstante der Säure. Zum Vergleich ist in der letzten Kolumne die von Ostwald [2]) gefundene Konstante (K_0) angegeben (siehe obenstehende Tabelle).

Eine Nachprüfung dieser Werte kann ebenfalls kolorimetrisch vorgenommen werden durch Messung des Hydrolysengrades von Salzen dieser Säuren. Nach der Formel:

$$K' = \frac{K_W}{K_s \cdot K_b}$$

lässt sich aus der gefundenen Hydrolysenkonstante des Salzes, K', mit Hilfe der Wasserkonstante K_W und der bekannten Dissociationskonstante der Base, K_b, die Affinitätskonstante der Säure, K_s, berechnen.

Praktische Verwendung fanden die Indikatoren bisher vornehmlich in der Maassanalyse. Indem man aber in der Wahl des Indikators meist durchaus willkürlich verfuhr, ergaben sich manchmal recht beträchtliche Fehler in den Analysenresultaten. Die Dissociationstheorie lehrt, dass die Brauchbarkeit eines Indikators in jedem einzelnen Falle abhängig ist von seiner Stärke als Säure, bezw. als Base. Da das quantitative Maass der Affinität die elektrolytische Dissociationskonstante darstellt, war es von grosser Bedeutung, diese Konstante für die wichtigsten Indikatoren zu ermitteln.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Indikatoren sind wesentlich qualitativer Natur. Mit wenigen Ausnahmen sind die Dissociationskonstanten der Indikatoren noch nicht bekannt [1]). Die gewöhnlich angewendete Methode zur Bestimmung der Dissociationskonstanten, die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, versagt bei den extrem schwachen Elektrolyten, wie sie die Mehrzahl der in der Maassanalyse gebräuchlichen Indikatoren darstellt.

Es gibt aber einen einfachen Weg, um zum Ziele zu gelangen. Das Prinzip des neuen Verfahrens sei im folgenden kurz skizziert.

Für jeden binären Elektrolyten ist die Dissociationskonstante gleich der halben Konzentration in derjenigen Lösung, in welcher der Elektrolyt gerade zur Hälfte dissociiert ist, also

$$K = {}^1/_2\, c.$$

Nun ist im Falle einer Säure die $H^\cdot$-Konzentration

$$C_{H^\cdot} = \alpha \cdot c,$$

oder da $\alpha = {}^1/_2$ ist:

$$C_{H^\cdot} = {}^1/_2\, c;$$

entsprechend im Falle einer Base:

$$C_{OH'} = {}^1/_2\, c.$$

Daraus folgt: $K = C_{H^\cdot}$, bezw. $C_{OH'}$. Gelingt

1) Ich bin zur Zeit mit der Bestimmung der Dissociationskonstanten einer grösseren Reihe organischer Säuren und Basen beschäftigt.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 418—422 (1899).

1) Quantitative Messungen sind bisher nur an *p*-Nitrophenol (Bader, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 289 [1890], Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 3. 3070 [1899]) und Phenolphtaleïn (Mc Coy, Amer. Chem. Journ. **31**, 503 [1904]) ausgeführt worden.

es also, derartige Lösungen herzustellen, in welchen 50 % des Indikators dissociiert sind, so besteht die Bestimmung der Dissociationskonstanten der Indikatoren lediglich in der Aufgabe, die Wasserstoffionenkonzentration dieser Lösungen zu messen.

Auf kolorimetrischem Wege ist diese Aufgabe unschwer zu lösen. Bei zweifarbigen Indikatoren zeigt nämlich die zu 50 % dissociierte Lösung des Indikators genau die Uebergangsfarbe, bei einfarbigen genau die Hälfte der Intensität der völlig dissociierten Lösung.

Die Uebergangsfarbe zweifarbiger Indikatoren, wie Lackmus, finden wir durch Uebereinanderlagern gleich hoher Schichten von ganz roter und ganz blauer Lösung. Setzen wir nun etwa zu einer blauen Lackmuslösung von gleicher Indikatorkonzentration so lange Säure hinzu, bis die Farbe im Kolorimeter bei gleicher Länge der Schicht genau gleich der Uebergangsfarbe ist, so muss in dieser Lösung der Dissociationsgrad des Lackmus gleich 0,5 sein.

Bei einfarbigen Indikatoren, z. B. Phenolphtaleïn, müssen wir die völlig dissociierte Lösung (maximale Rotfärbung) so lange mit Säure versetzen, bis die Intensität der Färbung auf die Hälfte gesunken ist, d. h. bis die Schicht genau die gleiche Färbung zeigt, wie eine stark alkalische Lösung von halber Schichtenlänge.

Die Konzentration der Wasserstoffionen in den kolorimetrisch eingestellten Indikatorlösungen wurde durch Gaskettenmessungen ermittelt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf sieben der wichtigsten Indikatoren, deren Affinitätskonstanten in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

a) Indikatorsäuren.

	K
Methylorange	$4{,}6 \times 10^{-4}$,
Paranitrophenol . . .	$2{,}3 \times 10^{-7}$,
Rosolsäure	$1{,}1 \times 10^{-8}$,
Alizarin	$8{,}8 \times 10^{-9}$,
Phenolphtaleïn . . .	$8{,}0 \times 10^{-10}$.

b) Indikatorbasen.

	K
Cyanin	$4{,}2 \times 10^{-6}$,
Dimethylamidoazobenzol	$1{,}45 \times 10^{-11}$.

Die Messung des Hydrolysengrades der Indikatorsalze mit Gasketten kann eine Kontrolle abgeben für die Richtigkeit der kolorimetrisch bestimmten K-Werte.

Die Kenntnis der Dissociationskonstanten der Indikatoren gestattet uns, nicht nur den jeweilig brauchbarsten Indikator anzugeben, sondern auch den Fehler, den die Wahl eines weniger geeigneten Indikators verursacht hatte, quantitativ zu ermitteln.

Dazu ist erforderlich, bei volumetrischen Operationen stets bis zu einer Farbe zu titrieren, welche einer bekannten Wasserstoffionenkonzentration entspricht. Kennen wir den $H^{\cdot}$-Gehalt der titrierten Lösung, so kennen wir auch den Ueberschuss über den $H^{\cdot}$-Gehalt einer Mischung äquivalenter Mengen der Säure und der Base, vorausgesetzt, dass die Dissociationskonstanten dieser Stoffe gegeben sind[1]). Die zur Erreichung dieses $H^{\cdot}$-Gehaltes erforderliche Menge der Titrierflüssigkeit ist bei der Fehlerberechnung in Abzug zu bringen, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die Rückdrängung der Dissociation bei schwachen Elektrolyten durch die Anwesenheit eines gleichionigen Salzes eine weitere Korrektur erfordert.

Alle diese Korrekturen erübrigen sich jedoch, wenn man bei Titrationen stets den für den $H^{\cdot}$-Gehalt der entstehenden Neutralsalzlösung charakteristischen Indikator anwendet[2]).

Aachen, 20. Dezember 1905.

(Eingegangen: 20. Januar.)

1) Im anderen Falle ist die $H^{\cdot}$-Konzentration der „Neutral"-Salzlösung kolorimetrisch mit Leichtigkeit zu ermitteln.

2) Bezüglich näherer Einzelheiten und Mitteilung der ausführlichen Versuchsergebnisse sei verwiesen auf die demnächst erscheinende Publikation.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. of phys. Chem. 9 (Januar 05), 1—12. J. E. Root. Electrolysis of Cobalt and Nickel Tartrates. Nach früheren Versuchen vom Verf. liegt die Zersetzungsspannung des Co in Alkalitartratlösung bei 1,75, diejenige des Ni bei 2,8. Diese Differenz liess hoffen, dass eine Trennung nach der Le Blancschen Methode mit konstantem Potential möglich sei. Es zeigte sich aber, dass dieser Spannungsunterschied nicht bleibt, wenn beide Metalle gleichzeitig in Lösung sind, wohl infolge von Legierungsbildung. Unter 2,1 Volt scheidet sich Co frei von Ni ab, aber das Co lässt sich nicht quantitativ aus der Lösung herausbringen. Verf. beschreibt eine ganze Reihe von Versuchen, die dies illustrieren. Hieran wurden Versuche angeschlossen zur quantitativen Abscheidung des Co aus Lösungen ohne Ni. Folgende Vorschriften wurden durchversucht: 0,0870 g Co in konzentrierter H_2SO_4 gelöst, mit $NaOH$ neutralisiert, Zusatz von 5 g Natriumkaliumtartrat, 7 ccm $NaOH$ (spez. Gew. 1,3), Lösung auf 150 ccm aufgefüllt, Anode ist eine rotierende Scheibe, 4 Volt, 5 Amp., 18 bis 45°, 2 Stunden, Abscheidung 0,0802 g Co und auf der Anode 0,0122 g Co_2O_3; die Lösung enthielt nach dem Versuch kein Co mehr. 0,0802 g Co, wie oben elektrolysiert, aber ohne rotierende Anode, 19 Volt, 3 Amp., 18 bis 60°, Resultat in 1½ Stunden Niederschlag von 0,0800 Co; dies ist eine schnelle und genaue Methode zur Analyse reiner Co-Lösung.

0,0394 g Co, in möglichst wenig konzentrierter, heisser HNO_3 gelöst, 7 ccm Wasser, 7 g Tartrat, Neutralisationsmittel $NaOH$ und 7 ccm Ueberschuss von $NaOH$, 4 Volt, 5 Amp., 18 bis 50°, Resultat in 2 Stunden 0,0393 g Co; falls sich etwas Oxyd an der Anode bildet, werden einige Tropfen konzentrierter HNO_3 zugesetzt. — Wenn nun auch die Trennung von Ni in einer Operation nicht gelingt, so ist, weil die Ni-Abscheidung erst nach längerer Zeit beginnt, eine fraktionierte Trennung möglich. Verf. elektrolysierte eine Mischung von 5,01 g $CoSO_4$, 0,50 g $Ni(NO_3)_2$, 10 g Natriumkaliumtartrat, 10 Tropfen heisser konzentrierter HNO_3 und 50 ccm $NaOH$ mit 1,9 Volt erst 20 Stunden lang, wobei er 0,2672 g reines Co erhielt, dann mit frischer Kathode 7 Stunden und erhielt 0,0452 g reines Co und wiederholte dasselbe eventuell unter Zugabe von Tartrat und $NaOH$ neunmal; dann wurde $NaCO_3$ zugefügt und sämtliches Ni als Oxyd ausgeschieden. Das Gesamtresultat war eine vollkommene Trennung der beiden Substanzen. Die Trennung ist also möglich, wenn man Mühe und Zeit nicht scheut. Ein Nebenresultat ist die Bestätigung von Coehns Angaben über die Zusammensetzung von Co-Oxyd, $Co_2O_3\,3H_2O$. (Bancroft, Cornell-University.) H. D.

ib. 13—35. G. Mc Phail Smith. The Action of Barium Amalgam on Solutions of Sodium and Potassium Salts. Bekanntlich hat sich eine Polemik entwickelt zwischen Smith einerseits und Kahlenberg und seinen Schülern anderseits, über die gegenseitige Ausfällung der Alkali- und Erdalkalimetalle aus ihren Lösungen mit Hilfe der Metallamalgame. Die Tatsache, dass nicht nur Na durch K-Amalgam gefällt, sondern auch K durch Na-Amalgam, benutzte Kahlenberg als einen Beweis gegen die Richtigkeit der Dissociationstheorie, desgleichen die Wirkung von Ba-Amalgam auf K-Lösung und umgekehrt. Verf. stellt in vorliegender Arbeit alle hierher gehörigen Untersuchungen zusammen und zeigt, dass sich die vorliegenden Erfahrungen sämtlich mit Hilfe der Nernstschen Formel erklären lassen. Bezeichnet man mit P die Lösungstensionen und mit p die osmotischen Drucke der Ionen, so kann man die folgenden vier Fälle unterscheiden:

1. Wenn

$$\sqrt[2]{\frac{P_{Ba}}{p_{Ba}}} > \frac{P_K}{p_K} \text{ und } < \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so wird nur K abgeschieden; dies ist der Fall, wenn einprozentiges Ba-Amalgam auf eine gesättigte Lösung von KOH wirkt.

2. Wenn

$$\sqrt[2]{\frac{P_{Ba}}{p_{Ba}}} < \frac{P_K}{p_K} \text{ und } > \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so wird nur Wasserstoff abgeschieden. Dies ist der Fall, wenn Ba-Amalgam auf eine verdünnte KCl-Lösung wirkt.

3. Wenn

$$\sqrt[2]{\frac{P_{Ba}}{p_{Ba}}} > \frac{P_K}{p_K} \text{ und } > \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so kann K und H gleichzeitig ausgeschieden werden, für diesen Fall gilt folgendes:

3a. Wenn

$$\frac{P_K}{p_K} < \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so wird K leichter ausgeschieden.

3b. Wenn

$$\frac{P_K}{p_K} = \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so werden K und H gleich leicht ausgeschieden.

3c. Wenn

$$\frac{P_K}{p_K} > \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so wird H leichter ausgeschieden als K.

Bei der Wirkung von Ba-Amalgam auf KOH können sich alle diese Fälle je nach der Konzentration der Lösung ergeben.

4. Schliesslich, wenn

$$\sqrt[2]{\frac{P_{Ba}}{p_{Ba}}} < \frac{P_K}{p_K} \text{ und auch } < \frac{P_H}{p_H}$$

ist, so wird weder H noch K ausgeschieden; dieser letztere Fall tritt beim Ba nicht auf. Man kommt ihm aber nahe, wenn einprozentiges Ba-Amalgam mit einer gesättigten $NaCl$-Lösung behandelt wird. Die H_2-Entwicklung ist nur schwach, und es ist zweifelhaft, dass K ins Amalgam hineinkommt. Allgemein ergibt sich, dass, wenn man Baryum für Kalium substituieren will, die Konzentration der Ba-Ionen und der H-Ionen in der Lösung möglichst klein sein sollen. In wässerigen Lösungen ist die Konzentration der $H^{\bullet}$-Ionen umgekehrt proportional derjenigen der OH'-Ionen, und man muss demnach das Produkt der Konzentrationen von $K^{\bullet}$ und OH' möglichst gross wählen. Das ist der Fall, wenn das Amalgam mit einer gesättigten Lösung von KOH behandelt wird. „Wenn auch die Dissociationstheorie nicht alle Vorgänge in Lösungen erklären kann, so hat sie sich oft, und besonders in diesem Falle, als sehr nützlich erwiesen." (West-Raleigh.) H. D.

ib. 40—56. Lawrence J. Henderson. The Heats of Combustion of Atoms and Molecules. Wenn man in einem einfachen organischen Körper ein H-Atom durch CH_3 ersetzt, so steigt die Verbrennungswärme unabhängig von der Natur des Stoffes um denselben Betrag, etwa 150 cal. Verf. hat diese Regel auf eine grosse Zahl anderer Substituenten anzuwenden versucht und kommt zu folgendem Schluss: Die Verbrennungswärme eines chemisch in einem Molekül gebundenen Atoms ist nicht nur abhängig von seiner eigenen Natur und von der Natur der Atome, mit welchen es direkt verknüpft ist, sondern auch von der Natur und Stellung eines jeden anderen Atoms im Molekül; insofern Energie und Wärme miteinander verknüpft sind, ist auch die Energie einer Valenz variabel und einer Funktion sämtlicher Atome in dem Molekül und ihrer Stellung zueinander. (Th. W. Richards.) H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Eng. a. Min. J. 79 (20. 4. 05), 752—754. W. J. Sharwood. Precipitation of Gold from Cyanide Solutions (Vortrag vor der California Miners Association). Verf. vergleicht die verschiedenen Methoden zur Entfernung des Goldes aus den Cyanidlösungen, Fällung durch Gase (H_2S), Reduktion durch Kohle, Fällung durch Elektrolyse und Fällung durch eloktronegative Metalle. Zu letzterem dient meist Zinkstaub oder Zinkspäne, Al hat sich nicht eingebürgert. Verf. machte Versuche mit Lösungen, die für 10 Mk. Gold, 8 Mk. Silber pro Tonne, sowie 0,015% Cu und 0,05% freies KCN enthielten. Eine Portion wurde mit H_2S gesättigt, eine andere angesäuert, bis der Niederschlag der Cyanide abgesetzt war, eine dritte elektrolysiert, aber

sehr lange, da man nur dann alles herausbekommt, zwei weitere mit 1/8 kg Zinkstaub pro Tonne 15 Minuten behandelt, einmal ohne, das andere Mal mit Filterpresse. Folgende Tabelle enthält die Resultate.

Methode der Fällung	Prozente des Gehaltes, die gefällt wurden		
	Au	*Ag*	*Cu*
Sättigung mit H_2S	2	97	3
Ansäuern	65	90	75
24stündige Elektrolyse . . .	100	100	100
15 Minuten mit *Zn*-Staub gerührt	25	60	3
Mit *Zn*-Staub gerührt und Filterpresse	94	97	4

Ag ist also am leichtesten zu fällen. Ein einwandfreier Vergleich ist nach Ansicht des Verf. nicht anzustellen zwischen der elektrolytischen und der Zink-Methode, da die Kosten der Kraft bei der bis zu 100% Ausfällung durchgeführten Elektrolyse in Betracht kommen. Ausserdem ist die Anlage für die elektrolytische und die Zinkstaub-Fällung nicht billig, während die Verwendung von Zinkspänen keiner kostspieligen Anlage bedarf; Verf. hält die letztere für die beste. Für die Fällung von 100 Tonnen Lösung pro Tag braucht man im Grossbetrieb 5 bis 6 PS. (mit der Pumpe) und erhält 90% Ausfällung. Zinkspäne sind 12 bis 15 kg nötig, als Kraft dabei nur die der Pumpe, und ergeben 90 bis 95% Ausfällung. Zinkstaub hat 2 PS. für die Filterpresse nötig und etwas für die Bewegung der Lösung. Mit 10 bis 15 kg Zinkstaub erhält man die Ausfällung zu 95 bis 98%.

H. D.

lb. 79 (1. 6. 05), 1036—1037. **Lucien J. Blake.** Electrostatic Concentration. Kommt eine kleine Menge einer Substanz mit einen geladenen Leiter in Berührung, so bleibt sie so lange angezogen, bis sie auf dasselbe Potential geladen ist und wird dann abgestossen. Jede Partikel hat ein spezifisches Zeitelement, bis es das Potential angenommen hat. Ist V das Potential, so ist die Zeit für jedes Partikelchen

$$t = RC\int_0^Q \frac{dQ}{VC-Q} = -0{,}4343\, RC \log \frac{VC-Q}{VC}.$$

C ist die elektrische Kapazität der Partikel, Q die Ladung in einem Augenblick, und R der Widerstand. Da Q sehr klein ist, so ist auch $\frac{VC-Q}{VC}$ relativ klein, und die Zeit hängt nur noch von R und C ab. R setzt sich aus dem Widerstand der Partikel selbst und dem Uebergangswiderstand zusammen, ist also sehr abhängig von der Berührungsfläche der Partikel mit der geladenen Platte und untereinander, d. h. von Grösse, Gestalt, gegenseitiger Lage u. s. w. Aber auch C ist von grossem Einfluss. Das Zeitelement, welches für die verschiedenen Erze charakteristisch ist, und dessen Verschiedenheit die elektrostatische Scheidung überhaupt nur ermöglicht, ist bei guten Leitern fast Null, bei schlechten zählt es nach Tagen. Der Vorgang ist folgender: Das Erz wird zerkleinert, getrocknet und dann auf eine geladene Platte oder Rolle gebracht, die getrennten Produkte gesammelt. Die einfachste Anordnung ist eine geladene metallische Oberfläche, auf die das Erz in dünner Schicht fällt, und von der es getrennt abfällt, das nichtleitende gerade herunter, das leitende im Bogen. Eine andere Form ist eine sich langsam drehende Metallrolle, auf die das Erz in dünnen Strahlen fällt. Beide Methoden sind in Gebrauch. Man kann die Erze natürlich nicht scharf in leitende und nichtleitende einteilen, aber doch roh in zwei Klassen teilen:

Leiter	Nichtleiter
Metalle	Quarz
Pyrite	Calcit
Chalkopyrite	Kalkstein
Bleiglanz	Porphyr
Graphit	Schiefer
Molybdänit	Sandstein
Kupferglanz	Granat
Silberglanz	Spinell
Pecherz	Zinkblende
Die meisten Sulfide	Marmor
" " Kupfererze	Baryt
" " Eisenerze	Gips
" " Silbererze	Granit
" " Manganerze	Flussspat
Telluride	Silikate
	Gangart.

Diese beiden Klassen lassen sich elektrostatisch leicht trennen, aber auch innerhalb der Klassen ist Trennung möglich, z. B. Zinkblende von Quarz, Baryt, Granat. Fig. 25 zeigt eine Skizze solcher

Fig. 25.

Maschine. Sie ist meist aus Holz gebaut und wiegt etwa 2000 kg. Die erste Teilvorrichtung trennt das Erz einmal, und jedes Produkt wird durch eine zweite noch einmal geschieden u. s. w. viermal, jedesmal mit einem anderen Potential. Man kann durch mechanische Manipulationen das Zeitelement der Erze noch variieren. Als Elektrizitätsquelle dient eine statische Maschine. 350000 Volt genügen; dazu laufen 40 Wagnersche Glimmergeneratoren täglich 24 Stunden. Trotz der grossen Elektrizitätsverluste, die bei der grossen Spannung nicht zu vermeiden sind, brauchen sie nur 1/4 PS., der ganze Apparat 1 PS. Verf. hat mehrere tausend Erze untersucht. Einige der kommerziell verwertbaren Erzproben sind in der Tabelle S. 104 aufgeführt. Ausserdem sind z. B. Trennungen gelungen von Molybdänit und Gangart (Produkt 96% Molybdänit), Graphit von Quarz und Feldspat, Hornblende von Apatit, Ilmenit von Rubin. Ferner sind Versuche gemacht, um den Einfluss von Leitfähigkeit, Kapazität, Luftströmen u. s. w. zu ermitteln, und haben den Grund zu Verbesserungen im einzelnen gelegt. Die Tabelle auf S. 104 enthält von den Erzen die ursprüngliche Zusammensetzung und die Zusammensetzung der beiden Trennungsprodukte.

Herkunft	Erz	Produkt	% Zn	% Pb	% Fe
Leadville, Colorado	Zink, Mittelsorte aus dem Schüttelherd	vorher	30,48	3,21	21,00
		nachher {	9,04	8,00	35,11
			51,20	0,62	6,40
Joplin	Zink, Mittelsorte aus der Schlämme	vorher	49,53	2,52	10,78
		nachher {	2,92	9,92	37,44
			61,31	Spuren	1,57
Benton, Wiskonsin	Zink, Mittelsorte aus der Schlämme	vorher	29,15	5,16	20,90
		nachher {	5,07	8,40	38,88
			58,44	0,23	2,16
Silverton, Colorado	Zink, Mittelsorte aus der Schlämme	vorher	23,12	8,00	23,87
		nachher {	9,04	15,56	30,35
			49,73	2,08	4,77
Idaho	Zink- und Blei-Erz	vorher	25,87	20,40	12,02
		nachher { Pb	4 45	50,58	16,14
		Zn	45,11	3,81	7,40
			% Cu		
Nevada	Chalkopyrit in Granatstein	vorher	3,20		
		nachher {	12,94		
			0,40		
Arizona	Kupfercarbonat in Kalkstein	vorher	4,60		
		nachher {	33,89		
			0,79		
Michigan	Natürliches Kupfer in Sandstein	vorher	2,68		
		nachher {	38,70		
			0,27		
Utah	Chalkopyrit in Schwerspat	vorher	6,06		
		nachher {	26,81		
			0,93		
			% Cu	% Fe	Unzen Au
New Mexiko	Goldhaltiger Pyrit in Quarz	vorher	1,14	11,60	0,80
		nachher {	4,20	36,12	2,42
			0,33	1,27	0,14

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Carl Kellner. D. R.-P. Nr. 165486, Kl. 12h. Patentiert vom 6. 11. 02 ab, ausgegeben am 13. 12. 05. **Elektroden für elektrolytische Apparate.** Der Apparat ist hauptsächlich für **Chloralkalielektrolyse** gedacht. Die meisten Apparate mit senkrechten Elektroden leiden an dem Uebelstand, dass am oberen Teil der Anode Chlor entweicht, welches nicht mehr zur Hypochloritbildung benutzt werden kann, und dass ausserdem leicht Hypochlorit kathodisch reduziert wird.

Fig. 26.

Fig. 27.

Die hier patentierten Elektrodenformen sollen diese Betriebsfehler vermeiden und absolut sicher arbeiten. Sie sind aus Blech gebogen und so eingebaut, dass immer je die Hälfte jeder Platte in einer Zelle Kathode und in der anderen Anode ist. Zu dem Zweck sind sie ⌐- oder ┌└-förmig gebogen. Fig. 26 zeigt eine solche Anordnung, in der die Elektrodenplatten durch Schlitze in den trennenden Seiten-

wänden hindurchgehen. In Fig. 27 gehen sie über die Wände hinüber, und in Fig. 28 darunter durch. Die Anordnung von Fig. 28 ist in Fig. 29 noch einmal verdeutlicht. Als Elektroden sind hauptsächlich Drahtnetze gedacht. Fig. 30 ist ein die elektrolytischen Vorgänge veranschaulichendes Schema. Der Elektrolyt wird oberhalb der Kathode und parallel

Fig. 28.

Fig. 29.

Flüssigkeitsspiegel
Elektrolyt
Kathode — NaOH
Hypochloritbildungsschicht.
$Cl_2 + 2 NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$
Anode — Cl
Chlorlösung

Fig. 30.

zu ihr eingeführt. An der Anode entsteht fortwährend gesättigte Chlorlösung, die nach oben geht und mit dem von der Kathode her herabkommenden $NaOH$ Hypochlorit bildet. Die letzteres enthaltende Flüssigkeitsschicht kommt mit der Anode überhaupt nicht, und mit der Kathode nur in einem geringen Grade in Berührung. Der äussere Trog besteht aus Zement, *a* und *b* sind die Elektroden, *c* und *d* die Ableitungen.
H. D.

David Ranken Shireff Galbraith und William Steuart, Auckland. D. R.-P. Nr. 166160, Kl. 21h.

Fig. 31. Fig. 32.

Patentiert vom 18. 11. 03 ab, ausgegeben am 15. 12. 05. Verfahren und Einrichtung zur Behandlung von pulverförmigen **Erzen** und dergl. im elektrolytischen **Ofen**. Eine bekannte Ofenkonstruktion ist, dass man das zu erhitzende oder zu schmelzende Gut auf rostartige, übereinanderliegende und durch Strom erhitzte Anordnungen fallen lässt, so dass das zwischen den Lücken des einen Rosts durchfallende Gut auf die Stäbe des darunterbefindlichen fällt, da eine Zeit lang liegen bleibt und erwärmt wird. Hier ist aber die Wärmeausnutzung keine vollkommene. Die vorliegende Erfindung benutzt Roste aus nichtleitendem Material, die auf ihren beiden Enden mit Stromzuführung versehen sind, so dass das auf den Roststäben liegende Gut selbst den Heizwiderstand bildet. Fig. 31 zeigt solch einen Ofen. Man sieht, dass aus den Behältern von trichterförmigem Querschnitt das Gut auf den ersten Rost fällt, dann durch die Rostlücken auf den zweiten u. s. w. Fig. 32 zeigt den trichterförmigen Behälter und ein Stück eines oberen Roststabes in Ansicht genauer. Das auf dem Roststabe liegende Gut wird fortwährend durch das neu darauffallende verdrängt, so dass es auf den darunter befindlichen fällt, wieder erhitzt wird u. s. w.
H. D.

Ernst Wiechmann. D. R.-P. Nr. 166450, Kl. 21b. Patentiert vom 15. 8. 03 ab, ausgegeben am 18. 12. 05. **Ableitung für hängende Elektroden**, mittels

Fig. 33.

welcher letztere zugleich in einer Klemmvorrichtung befestigt werden können. Will man eine Elektrode von verhältnismässig grossem Gewicht an der Zuleitung selbst aufhängen, doch so, dass sie sich nicht bewegen kann, so muss man die Zuleitung viel stärker nehmen als wegen der hindurchgehenden Strommenge allein nötig wäre. In den Elementen werden z. B. mehrere Elektroden oft unmittelbar nebeneinander gehängt, so dass ein Kurzschluss zu befürchten ist, wenn sie nicht sehr stark eingebaut sind. Um mit geringem Materialaufwand Verbiegung der Aufhängung zu vermeiden, benutzt der Erfinder je zwei oder mehrere Lamellen *l*, die am untern Ende *u* verlascht sind, entweder mit der Elektrode *e* oder dem Mantel *m* oder dem Kern *k* und am obern Ende durch Umbiegen, Verlötung, Vernietung, Verschraubung oder Einspannung starr miteinander verbunden sind (Fig. 33). Die Patentschrift stellt eine Berechnung für eine Kupferoxydplatte an, in der sie zeigt, dass man auf diese Weise zwei Drittel des Zuleitungsmaterials sparen kann.
H. D.

Albert Sosnitza. D. R.-P. Nr. 166399, Kl. 48a. Patentiert vom 31. 12. 04 ab, ausgegeben am 18. 12. 05. Verfahren zum Graphitieren von **Phonogrammwalzen**. Das Verfahren besteht einfach darin, dass die Phonogrammwalzen, die elektrolytische Metallüberzüge bekommen sollen, unter Drehung mit feinem Graphitstaub bestäubt werden, so dass die frisch bestäubten Stellen immer sofort unter eine Bürste und dann unter eine Poliervorrichtung kommen. Da der Graphit bei Erwärmung besser haftet, die Walzen aber durch Erwärmen leiden, so wird die staubhaltige Luft vorgewärmt. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 25. Januar 1906:

8m. B. 39966. Abänderung in dem Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen; Zus. z. Pat. 165429. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13. 5. 05.

12l. T. 9631. Verfahren zur Darstellung von weissem, reinem Salz. H. Tee, Liverpool, und H. H. Perkes, Surbiton, Engl. 30. 4. 04.

12o. F. 19183. Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15. 8. 04.

12p. M. 27481. Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4,6-Dioxypyrimidinen; Zus. z. Pat. 146949. E. Merck, Darmstadt. 12. 5. 05.

48a. E. 10474. Vorrichtung zur Erzeugung von Ueberzügen auf elektrolytischem Wege in ununterbrochenem Betriebe unter Benutzung eines fortschreitend durch einen Niederschlagsbehälter bewegten und über geeignete Führungen geleiteten biegsamen metallischen Bandes. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 10. 12. 04.

Vom 29. Januar 1906:

12n. F. 19200. Vorrichtung zur Oxydation von Metallen. L. Fink-Huguenot, Paris. 17. 8. 04.

12o. C. 13506. Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsauren Salzen. Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i. M. 24. 3. 05.

12o. F. 16871. Verfahren zur Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose; Zus. z. Pat. 159524. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 28. 10. 02.

12o. F 19832. Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 17. 2. 05.

12o. F. 20156. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure aus aliphatischer Citrylidenessigsäure durch Einwirkung von Säuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26. 1. 05.

12o. K. 30328. Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter Verbindungen der Citralreihe; Zus. z. Pat. 164366. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 13. 9. 05.

12o. K. 30340. Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 15. 9. 05.

12o. V. 5786. Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren; Zus. z. Pat. 161882. Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M. 30. 11. 04.

12o. V. 5816. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen; Zus. z. Pat. 160273. A. Voswinkel, Berlin. 22. 12. 04.

12p. B. 36755. Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25. 3. 04.

12p. F. 19756. Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblau, bezw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30. 1. 05.

12p. H. 35512. Verfahren zur Darstellung von 3-Methyl- und 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin. P. Höring und F. Baum, Berlin. 9. 6. 05.

12p. T. 9793. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. W. Traube, Berlin. 13. 7. 04.

12q. F. 18939. Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinizarinen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4. 6. 04.

21c. N. 7557. Verfahren zur Ladung von Sammlerbatterieen ohne Zusatzmaschine. G. Niemann, Magdeburg. 15. 11. 04.

21d. M. 27485. Verfahren zur Herstellung geschichteter Blocks aus Graphit. The Morgan Crucible Company, Limited, Battersea Works, Battersea, London. 13. 5. 05.

21h. S. 18091. Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für chemische Zwecke. Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 30. 5. 03.

40a. L. 20489. Amalgamator mit paarweise angeordneten amalgamierten Kupferplatten, zwischen welchen der goldhaltige Schlamm oder dergl. hindurchgeführt wird. B. A. Langridge, Boulder, V. St. A. 9. 1. 05.

40a. U. 2675. Vorrichtung zum Abstechen von Zink aus den Vorlagen direkt in Formen. O. Unger, Eichenau bei Rosdzin-Schoppinitz. 10. 6. 05.

40a. W. 23702. Verfahren zur Erzeugung von Kupfer aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen durch Reduktion mit Kohle unter Zusatz von Zuschlägen. P. Weiller, Wien, und A. Weiller, Triest. 5. 4. 05.

48a. P. 13246. Verfahren zur galvanotechnischen und elektrometallurgischen Zinkabscheidung unter Anwendung von Borsäure oder deren Verbindungen enthaltenden Zinksalzbädern. H. Paweck, Wien. 7. 1. 02.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Vom 29. Januar 1906:

12e. K. 26969. Apparat zum Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen und dergl. mit in dem Mischbehälter hin- und herbewegbarem, siebartig durchlochtem Kolben. 16. 10. 05.

21e. L. 21223. Verfahren zum Aufsuchen von Kurzschluss in Sammlerbatterieen. 2. 11. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 29. Januar 1906:

1b. 168866. Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Aufbereitung auf Grund der verschiedenen Abstossung der Gutteilchen von einem geladenen Leiter; Zus. z. Pat. 157038. Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., und Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln a. Rh. 3. 1. 05.

12a. 168901. Verfahren zum Erwärmen oder Verdampfen von Flüssigkeiten. A. Wultze, Charlottenburg. 12. 0. 04.

12e. 168714. Vorrichtung zum Mischen und Homogenisieren von Flüssigkeiten. G. Bonnet, Paris. 21. 10. 03.

12i. 168870. Verfahren zur Verdichtung von Schwefeldämpfen mittels einer Flüssigkeit. Société Anonyme Metallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel. 6. 9. 04.

12o. 168728. Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen; Zus. z. Pat. 164365. E. Merck, Darmstadt. 31. 3. 04.

12o. 168729. Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22. 4. 04.

12o. 168941. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel $R \cdot C(OH)(CH_2 \cdot \text{Halogen})_2$. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 1. 05.

12q. 168824. Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphtol; Zus. z. Pat. 167458. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 30. 8. 04.

21b. 168854. Aus mehreren Kohlenstücken zusammengesetzte positive Polelektrode für galvanische Elemente. G. H. C. Kolosche, Leipzig-Reudnitz. 24. 9. 03.

21f. 168744. Nernstlampe. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 6. 12. 04.

21h. 168856. Betriebsverfahren für elektrische Oefen mit mehreren, in verschiedenen Höhenlagen eingebauten und mit der vom elektrischen Strom zu durchfliessenden Beschickung in leitender Verbindung stehenden Kontaktstücken. Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 1. 3. 03.

30i. 168717. Verfahren und Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden. M. Bamberger, F. Böck und F. Wanz, Wien. 3. 3. 04.

31c. 168748. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Umgiessen eines gegossenen Massekerns mit einem Masseträger. L. N. J. Roselle, Paris. 28. 1. 05.

48a. 168884. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Streifen, Draht, Stäben oder dergl. aus Metall. S. O. Cowper-Coles, London. 3. 2. 05.

BÜCHERSCHAU.

Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage. Von Privatdozent Dr. **Julius Meyer**-Breslau. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1906. VIII und 216 Seiten. Preis 8 Mk.

Die Wichtigkeit der Thermodynamik für den Chemiker wird durch nichts besser illustriert als durch die Tatsache, dass die grosse moderne Entwicklung unserer Wissenschaft auf den Anwendungen der Wärmelehre in der Theorie der Lösungen, der galvanischen Stromerzeugung, der chemischen Gleichgewichte basiert. Namentlich im letzteren Falle gewinnen die nur scheinbar rein theoretischen Lehren neuerdings eine eminent praktische Bedeutung, seit die Gasgleichgewichte immer mehr in den Vordergrund treten. Die Wassergasfrage, die Luftverflüssigung, die Theorie und Verbesserbarkeit des Hochofenprozesses, das Kontaktschwefelsäureverfahren, die Verbrennung des Luftstickstoffes zu Salpetersäure und manches andere hängen in ihrer erfolgreichen Behandlung so eng mit der gesamten Theorie zusammen, wie dies z. B. Haber kürzlich explizite dargelegt hat, dass eine Darstellung, wie die vorliegende, einem Bedürfnis entgegenkommen muss oder es zu erwecken berufen ist.

Die vorhandenen Bücher über den Gegenstand sind entweder zu kurz oder, soweit sie ausführlich, so sehr für den Physiker und Mathematiker berechnet, dass der Chemiker diese für ihn speziell geschriebene Darstellung mit Freuden begrüssen wird.

Ueber die kurze mathematische Einleitung wird man wohl sagen dürfen, dass sie für den Kundigen nicht erforderlich und für den Unkundigen nicht ausreichend ist. Im übrigen erfüllt aber die Darstellung den Zweck in anerkennenswerter Weise. Die mathematische Form der Entwicklungen lehnt sich anscheinend im wesentlichen an das bekannte Buch von Planck, die physikalisch-chemischen Anschauungen an Ostwald und Nernst an. Die Gedankenentwicklung ist fast überall logisch richtig und klar, die erlangten Formeln sind durch chemische, resp. physikochemische Beispiele erläutert, und alles Wesentliche ist gebührend berücksichtigt worden.

So darf das Buch allen Jüngern unserer Wissenschaft als sehr nützlich aufs angelegentlichste empfohlen werden, ohne dass wir an dieser Stelle auf kleine Bedenken gegen Einzelheiten eingehen, die von untergeordneter Bedeutung für den Wert des ganzen Werkes und ohne Interesse für die Allgemeinheit sind.

Die technische Ausführung der Figuren, obgleich für ihren Zweck völlig zureichend, hätte wohl etwas eleganter sein dürfen.

Sehr brauchbar wird die Zusammenstellung der wichtigsten thermodynamischen Formeln in einem Anhang gefunden werden.

Das Buch gliedert sich in vier Abschnitte, die im wesentlichen behandeln: die physikalischen Grundbegriffe; den ersten, den zweiten Hauptsatz; die freie Energie und ihre Anwendungen. Das Fehlen von Literaturnachweisen darf durch den Zweck, als Leitfaden für den Unterricht zu dienen, als gerechtfertigt gelten. R. A.

Annuaire pour l'an 1906, publié par le bureau des longitudes avec des notices scientifiques. Ueber 900 Seiten. Verlag von Gauthier-Villars, Paris. Preis 1 Fr. 50 C.

Das Jahrbuch enthält einen astronomischen, einen physikalischen und einen chemischen Teil. Den grössten Raum nehmen die astronomischen Daten ein, und insbesondere ist über die letzte Sonnenfinsternis ein Anhang von 160 Seiten aufgenommen worden. Unter den chemischen Daten sind hervorzuheben: spezifische Wärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, kritische Daten, Löslichkeiten, Zusammendrückbarkeiten, Atomgewichte, thermochemische Daten. Leider aber findet man nicht überall das, was man zunächst erwarten sollte, nämlich eine kritische Sichtung und Einarbeitung der neueren Errungenschaften der messenden Wissenschaften. So z. B. geht die Literatur der kritischen Punkte nicht über das Jahr 1882 hinaus, die spezifischen Wärmen sind ebenfalls nur aus älteren Daten zusammengestellt u. s. w. Im übrigen kann das Buch, besonders als Ergänzung zum Landolt und Börnstein, natürlich durchaus empfohlen werden. H. D.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN.

VI. Internationaler Kongress für angewandte Chemie in Rom vom 26. April bis 3. Mai.

Für die Sektion X, die gleichzeitig als ausserordentliche Versammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft[1]) zu betrachten ist und deren Leitung Herr Professor Nasini übernommen hat, sind folgende Vorträge angemeldet worden:

Isomorfismo e soluzioni solide. Professor G. Bruni.
Elettrochimica delle soluzioni non acquose. Professor G. Carrara.
L'azione farmaceutica in rapporto alla serie periodica degli elementi. Buglia.
Silikatschmelzen und Gläser. Professor D. C. Doelter.
Pressione osmotica e conduttività elettrica dei liquidi degli organismi viventi, marini e terrestri. Professor F. Bottazzi.
Le siliciure de carbone. Professor H. Moissan.
Nouvelles recherches sur les produits siliciés de l'électrometallurgie. Lebeau.
Thema vorbehalten. Professor H. Goldschmidt.
Thema vorbehalten. Professor Meyerhoffer.
Rapport général sur l'industrie du Carbure de Calcium en France. Per cure del Professor Moissan.
Physikalisch-chemische Untersuchungen am explosiven Rhodium. Professor E. Cohen.
Kolloïdchemie. Professor Bechhold.
Relazioni tra proteïdi ed elettroliti. Professor Galeotti.
Electrometallurgie de l'acier. Ingenieur Gin.
Communication sur la resistivité de l'acier en fusion. Ingenieur Gin.
Preparation et affinage des métaux et alliages à basse teneur en carbone. Ingenieur Gin.
Communications diverses sur le Tungstène, le Molybdène, l'Uranium et le Vanadium. Ingenieur Gin.
Thema vorbehalten. Professor Ph. Guye.
Amphotere Elemente. Professor M. Le Blanc.
La catalyse par les métaux communs. Professor P. Sabatier.
The most recent methods for the electrolytic refinage of copper. Sherard Cowper Coles.
Ueber die Dynamik der Fermentreaktionen. Professor Herzog.
Catalisi e forze elettromotrici. D. N. Bringenii.
Ossidazion elettrolitiche in presenza di fluorojoni. M. G. Levi.
Azione del catalizzatore nel processo Deacon per la fabbricazione del cloro. M. G. Levi.
Isomorfismo fra Selenio e Tellurio. G. Pellini.
Sulla conducibilita elettrica delle soluzioni acquose di jodio e joduro potassico. Professor I. Costa.
Utilizzazione del cloro nelle fabbriche di soda elettrolitica. Professor Lombardi.

Zur Diskussion vorgeschlagen:

Modo di essere dei sali nell' interno dei protoplasmi viventi. Professor Sabatani.
Dissociation geschmolzener Salze im allgemeinen. Professor Doelter.
Rapporti tra colloïdi ad elettroliti nei liquidi degli organismi viventi. Professor Bottazzi.
Kolloïde und Dynamik gekoppelter Reaktionen. Professor O. Herzog.
Sur les applications réelles de l'Electrochimie à la Chimie organique. C. Marie-Paris.
Physikalisch-chemische Behandlung der Wassergasreaktion. Professor H. Goldschmidt.
Cristalli liquidi.

1) Vergl. die Mitteilung auf S. 96.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Die Akademie der Wissenschaften erhielt von Sr. Majestät dem Kaiser die Ermächtigung, an ihrem Leibniz-Tage eine Leibniz-Medaille zu verleihen. Ein Statut über die Verleihung soll entworfen werden. — Der Chef der Diskonto-Gesellschaft A. Salomonsohn stiftete 50000 Mk. zur Förderung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiete der Naturwissenschaft.

Birmingham. Die Universität wurde mit einem neuen Maschinenlaboratorium ausgestattet. Der Elektrochemiker Gisbert Kapp (Redakteur der Elektrotechnischen Zeitschrift, Berlin) wurde dorthin berufen.

Boston. Die geplante Verschmelzung des Massachusetts Institute of Technology mit der Harvard-University ist endgültig aufgegeben. — Der bisherige Präsident des Massachusetts Institute of Technology, Professor H. S. Pritchett, ist zum Leiter und Verwalter der von Carnegie gestifteten 10 Mill. Dollars bestimmt worden. Die Stiftung soll hauptsächlich dazu dienen, älteren Professoren Pensionen zu erteilen.

Göttingen. Das Chemische Institut erhielt von der Witwe des Geh. Kommerzienrats Siegle (vergl. Z. f. Elektroch. **11**, 764) eine Stiftung von 50000 Mk. aus dem Nachlass.

Königsberg. Hier wird eine Handelshochschule gegründet.

Leipzig. Prof. Dr. W. Ostwald wurde vom Physico-Chemical Club of Boston and Cambridge zum Ehrenmitglied ernannt.

London. Der Chemiker und Physiker Sprengel, seit 1878 Mitglied der Royal Society, ist gestorben.

München (Technische Hochschule). Das neue chemische Institut wurde am 14. Dezember eröffnet.

Paris. Der Physiker Radiguet ist gestorben.

Posen. Der Vorsteher der chemischen Abteilung am hygienischen Institut Dr. H. Jäckle ist gestorben.

Wien (Universität). Dr. F. Edler von Lerch habilitierte sich für Physik. — Der Privatdozent der Physik Dr. E. von Schweidler erhielt den Titel Professor.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 16. Februar 1906. Nr. 7. (S. 109—128.)

DIE NEUE ELEKTRISCHE EINRICHTUNG DES BRESLAUER CHEMISCHEN UNIVERSITÄTS-LABORATORIUMS.

Von *R. Abegg.*

Das Laboratorium besitzt für seinen Bedarf dreierlei Stromquellen: 1. den städtischen Strom (220 Volt); 2. eine grosse, im Keller aufgestellte Akkumulatorenbatterie von 36 Zellen (72 Volt) mit 198 Amp.-Stunden Kapazität und 198 Amp. maximaler Entladungsstromstärke und 3. die im ersten Stock des elektrochemischen Saales aufgestellte Akkumulatorenbatterie von 30 Zellen (60 Volt) mit 18 Amp. maximaler Entladungsstromstärke und 54 Amp.-Stunden Kapazität.

Bei der bisherigen Einrichtung musste sowohl die grosse wie die kleine Batterie vom Stadtstrom geladen werden, wobei in beiden Fällen etwa das Doppelte der für die Ladung benutzten Energie durch Vernichtung in Widerständen nutzlos verloren ging. Die grosse Batterie besass lediglich eine Leitung zum grossen Auditorium und konnte dort mit 200 Amp. entladen werden; die kleine Batterie war zunächst im elektrochemischen Saale an ein Schaltbrett geführt, und konnte von diesem aus mittels Stöpselung an zwei der drei in diesem Raum befindlichen Arbeitstische, ferner zur Versorgung des grossen und des kleinen Auditoriums und einiger anderer Verbrauchsstellen angeschlossen werden. Die vier Arbeitsplätze jedes der beiden Tische hatten also nur eine Entnahmestelle von Strom zur Verfügung, der dritte Tisch gar keine.

Die Unterteilung der kleinen Batterie am Schaltbrett war in der Weise geschehen, dass von den fest hintereinander geschalteten Elementen Zwischenkontakte von jeder der ersten fünf Zellen und dann nur von jeder Fünferserie an das Schaltbrett führten.

Dadurch musste der Strombedarf mit Spannungen unterhalb 10 Volt im wesentlichen von den ersten fünf Zellen gedeckt werden, und ihre Aufladung verlangte bei der starken Inanspruchnahme der kleinen Spannungen, dass durch die 220 Volt des Stadtstromes meist nur die fünf ersten Zellen ihren Anteil der bei der Ladung aufzuwendenden Energie wirklich aufspeicherten, während etwa 210 Volt (d. h. $^{21}/_{22}$ der Gesamtenergie!) durch Joulesche Wärme, resp. Knallgasentwicklung verloren gegeben werden mussten.

Um diese Energieverschwendung zu verhüten, beide Batterieen gleichmässiger nutzbar zu machen und auch die kleine Batterie in sich rationeller auszunutzen, wurde die im folgenden beschriebene neue Schaltanlage eingerichtet, die vielleicht, besonders wegen der Einteilung der meistgebrauchten kleinen Batterie mitteilenswert erscheint:

Es wurde ein neues Schaltbrett konstruiert und die kleine Batterie im elektrochemischen Saale in Serien von je fünf Elementen zerschnitten. Die Endpole der sechs so entstehenden Serien bilden die obersten und untersten Kontaktleisten I und IV jeder der sechs auf der Schaltbrettskizze (Fig. 34) sichtbaren senkrechten Reihen. Die zwischenliegenden mittleren Kontaktleisten II und III jeder Serie sind von dem Ende der ersten und dem der zweiten Zelle jeder Serie abgezweigt.

Dieses sehr praktische Unterteilungssystem, welches meines Wissens zuerst von **Nernst** im Göttinger Institut eingeführt wurde, gibt die Möglichkeit, zwischen den Leisten I, II oder II, III je 2 Volt, zwischen den Leisten I, III 4 Volt, zwischen den Leisten III, IV 6 Volt, zwischen den Leisten II, IV 8 Volt und endlich zwischen I, IV 10 Volt abzunehmen.

An jeder Kontaktleiste ist, wie die Fig. 34 ersehen lässt, eine Metall-Lasche, um eine Schraube drehbar, angebracht. Die Laschen sind in der Länge so abgepasst, dass sie mit der entsprechenden Kontaktleiste der Nachbarserie durch eine Schraube verbunden werden können, während sie zu kurz sind, um Kurzschluss zwischen den Leisten der eigenen Serie herstellen zu können.

Jede Kontaktleiste IV ist ausserdem verbunden mit einer Kontaktschraube, die über der Leiste I der folgenden Serie angebracht ist und Gelegenheit gibt, den Endpol IV einer Serie mittels der Kontaktlaschen an den Anfangspol, Leiste I, der folgenden Serie anzuschliessen.

Durch diese Einrichtung ist es möglich, entweder die sechs Serien hintereinander auf Spannung zu schalten, indem man nur die Kontaktlaschen I mit den darüber befindlichen Kontaktschrauben verbindet, oder die sechs Serien der Batterie parallel zu schalten, indem man mittels der Kontaktlaschen die Leisten I, II, III, IV je untereinander verbindet, so dass man im letzteren Falle, bei in maximo 10 Volt, die sechsfache Kapazität zur Verfügung hat. Es ist leicht ersichtlich, dass man mit dieser Anordnung jede Spannung bis herauf zu 60 Volt in Stufen von je 2 Volt, event. mit $6 \times 54 = 324$ Amp.-Stunden Kapazität zur Verfügung hat.

Eine einigermassen gleichmässige Ausnutzung aller Serien wird so auch bei Hintereinanderschaltung der ganzen Batterie erzwungen; denn jeder, der niedere Spannungen benutzen will, ist genötigt, sie einer Serie zu entnehmen, die noch

Fig. 34 [1]).

nicht in Gebrauch ist, da jede Kontaktleiste nur ein Stöpselloch in der Mitte besitzt. Nur die beiden Endleisten haben mehrere Stöpsellöcher.

Die Stromentnahme von den Kontaktleisten wird durch Schnüre vermittelt, deren Stöpsel-

1) Das Ampèremeter ist in Wirklichkeit anders wie in der Skizze, nämlich zwischen — Pol der Batterie und Widerstand W geschaltet.

enden in Löcher der Kontaktleisten hineinpassen.

Alle zwölf Arbeitsplätze des elektrochemischen Saales haben bei der neuen Einrichtung gesonderte Zuleitungen mit Anschluss-Steckdosen erhalten, die auf dem Schaltbrett, mit 1 bis 12 bezeichnet, am unteren Teile angeordnet sind. Die Stöpsel jeder Doppelschnur und die korrespondierenden Löcher jeder Dose sind so eingerichtet, dass sie nur in einer Stellung ineinanderpassen. Die Schnurpaare der Dosenstöpsel sind farbig (rot und blau) unterschieden, derart, dass die blaue Schnur stets zu dem rechten der beiden Kontakte führt. Die Enden der Leitungsdrähte an den Plätzen sind mit den entsprechenden Farben versehen, so dass die Pole durch die Stöpselung ohne weiteres gegeben sind.

Von den Steckdosen am unteren Teil des Schaltbretts ist eine mit dem Stadtstrom verbunden und gibt dadurch Gelegenheit, mit Hilfe einer Zweistöpselschnur einen beliebigen der 12 Arbeitsplätze mit 220 Volt zu versorgen.

Von den übrigen Abnahmestellen, die von diesem Schaltbrett aus mit Strom versorgt werden können, sei nur noch die Leitung vom elektrochemischen Saal zum grossen Auditorium erwähnt. Diese, die früher lediglich zur Versorgung des Auditoriums vom elektrochemischen Saale her diente, ist nunmehr auch ausgenutzt, um den Strom der im Auditorium mündenden grossen Batterie umgekehrt an das Schaltbrett des elektrochemischen Saales zu leiten. Dazu ist ein besonderes kleines Schaltbrett im grossen Auditorium angebracht. Seine Einrichtung ist aus nachstehender Fig. 35 ersichtlich. Die Leitung grosser Hörsaal — elektrochemischer Saal mündet an letzterer Stelle auf dem grossen Schaltbrett rechts unter dem Umschalter in zwei Stöpsellöchern, die mit + und — bezeichnet sind. Wird die grosse Batterie mittels des Umschalters auf dem Schaltbrett im grossen Hörsaal auf diese Leitung geschaltet, so kann man ihre 72 Volt, allein oder kombiniert mit den Elementen der kleinen Batterie, an allen Verbrauchsstellen benutzen, die auf dem grossen Schaltbrett münden.

Ferner kann man mit diesen 72 Volt der grossen Batterie durch eine einfach ersichtliche Stöpselung die kleine 60 Volt-Batterie im elektrochemischen Zimmer aufladen unter Einschaltung des Widerstandes *W*, indem man die rechts und links von „*L*" (Fig. 34) mündenden Pole zur Verbindung mit den Polen der grossen Batterie benutzt.

Weiter kann man derartig schalten, dass die beiden Akkumulatorenbatterieen hintereinander mit Hilfe des Stadtstromes geladen werden, also 60 + 72 = 132 gegen 220 Volt, und dadurch eine mehr als doppelt so gute Ausnutzung der vom Stadtstrom entnommenen Energie gegen früher erzielen. Diesem Zweck dient der Umschalter auf der rechten Seite des grossen Schaltbretts, dessen Hebel dann nach unten gelegt werden muss. Diese Schaltung ist aber nur dann zulässig und möglich, wenn die Stöpsellöcher an der Unterseite des Umschalters nicht durch Schnüre besetzt sind. Bei der Stellung des Umschalters

Fig. 35.

auf die oberen Kontakte wird lediglich die kleine Batterie vom Stadtstrom geladen.

Die Voltmeter sowohl des grossen Schaltbrettes im elektrochemischen Saale, wie des kleinen im grossen Hörsaale geben durch je einen beiderorts vorhandenen doppelpoligen Umschalter die Möglichkeit, an jeder von beiden Stellen zu prüfen, ob die Leitung zwischen ihnen stromlos ist.

Ein Präzisionsvoltmeter von 0 bis 10 Volt an dem grossen Schaltbrett dient dazu, den Ladungszustand der einzelnen Zellen, resp. Serien mit Hilfe der Stöpselschnüre zu messen.

Die hier beschriebene Schaltung ermöglicht unter Benutzung der vorhandenen Stromquellen einen rationellen und sparsamen Verbrauch der elektrischen Energie im gesamten Institut. Ihre Kompliziertheit resultierte aus der Notwendigkeit, die vorhandenen Leitungen und Einrichtungen möglichst sparsam auszunutzen.

Die Neueinrichtung wurde von der hiesigen Filiale der Siemens-Schuckert-Werke in verständnisvoller und zweckmässiger Weise ausgeführt.

Breslau, Januar 1906.

(Eingegangen: 30. Januar.)

KATHODENPOTENTIAL UND ELEKTROLYTISCHE REDUKTION IN SCHWEFELSAURER LÖSUNG.

Von *Julius Tafel.*

Die Redaktion dieser Zeitschrift hat die Aufforderung an mich gerichtet, ein Referat über die von mir zum Teil gemeinschaftlich mit jüngeren Fachgenossen ausgeführten und in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlichten Arbeiten über Kathodenpotential und Reduktionswirkung zu verfassen. Ich komme diesem Wunsche um so eher nach, als die hergehörigen Arbeiten sich über sechs Jahre erstrecken und die Zahl der Publikationen mit einer noch im Druck befindlichen auf fünf[1]) gestiegen ist, so dass eine zusammenfassende Darstellung des Erreichten auch sachlich nicht überflüssig erscheinen mag. Ich habe die Gelegenheit benutzt, manche Erörterungen schärfer zu präzisieren, als es bisher geschehen war.

Der **Ausgangspunkt** für meine elektrolytischen Arbeiten überhaupt war die Entdeckung, dass die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Bleikathoden sich zu Reduktionseffekten an organischen Stoffen verwerten lasse, welche mit anderen Mitteln nicht oder nur unvollkommen zu erzielen sind. Die erste derartige Beobachtung habe ich an Strychnin[2]) gemacht und bald darauf an gewissen Amiden und am Caffeïn[1]) bestätigt gefunden.

Die Reduktion verläuft am Strychnin nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_2N_2 + 4\,H^{\cdot} = C_{21}H_{26}O_2N_2,$$

am Caffeïn nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4\,H^{\cdot} = C_8H_{12}ON_4 + H_2O$$

und führt zum Tetrahydrostrychnin und zum Desoxystrychnin.

An Strychnin, wie Caffeïn und späterhin noch an einer ganzen Reihe anderer „schwer reduzierbarer Stoffe“ hat sich gezeigt, dass ihre elektrolytische Reduktion sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht ohne gleichzeitige kathodische Wasserstoffentwicklung durchführen lässt und so bot sich mir in dem Verhältnis des zur Reduktion verbrauchten Stromanteils zu dem zur Wasserstoffbildung verbrauchten, bezw. zum ganzen Strom (Nutzeffekt der Elektroreduktion) von vornherein ein Maass für die „Reduzierbarkeit der verschiedenen Stoffe“.

Ein Verfahren (I, 202), welches mir gestattete, diesen Nutzeffekt während der Elektrolyse für jeden Moment in bequemer Weise zu ermitteln, gab mir weiter die Möglichkeit, den zeitlichen Reduktionsverlauf im einzelnen Falle zu verfolgen und ich habe unter im übrigen gleichbleibenden Bedingungen die Abhängigkeit dieses Verlaufs der Reduktion des Caffeïns von der Temperatur (I, 222), von der Stromkonzentration (Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit, I, 223) und von der Stromdichte (I, 224) einer allerdings nur orientierenden Untersuchung unterzogen. Aus ihren Resultaten (I, 227, vergl. auch die Richtigstellung III, 751) sei hervorgehoben, dass der Einfluss der Temperatur auf die elektrolytische Reduktion des Caffeïns verhältnismässig sehr gering ist.

---

1) Ich werde die Abhandlungen im folgenden mit den Nummern I bis V zitieren:

I. Ueber den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung. Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 bis 228 (1900).

II. Ueber die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. Ebenda **50**, 641 bis 712 (1905).

III. Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung, gemeinschaftlich mit Dr. Naumann. Ebenda **50**, 712 bis 752 (1905).

IV. Ueber die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, gemeinschaftlich mit Dr. Emmert. Ebenda **52**, 349 bis 373 (1905).

V. Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids. Gemeinschaftlich mit Dr. Emmert. Ebenda im Druck.

2) Ann. d. Chemie **301**, 285 (1898).

1) Baillie und Tafel, Reduktion von Acylaminen zu Alkylaminen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 68 (1899).

Etwas später [1]) haben wir den für das folgende wichtigen Umstand festgestellt, dass bei geeigneter Form des Elektrolyseurs (Horizontalapparat) der Nutzeffekt der Caffeïnreduktion an Bleielektroden während eines Versuches proportional der Caffeïnkonzentration bleibt, so lange der Nutzeffekt nicht zu hoch ist.

Die vorhin erwähnten Versuche mussten sich deshalb auf eine Orientierung beschränken, weil wir während derselben beobachteten, dass die Reduktion des Caffeïns ausser von den genannten Faktoren im hohem Maasse von anderen Momenten abhängig ist, welche sich nicht ohne weiteres scharf konstant halten liessen.

Mein Bemühen, die Natur dieser störenden Momente aufzuklären (I, 211 bis 222) ergab das Resultat, dass ein Teil derselben in minimalen metallischen Verunreinigungen des Elektrolyten und in den durch sie bedingten Veränderungen der Kathodenoberfläche zu suchen ist, weil die stoffliche Natur der Kathodenoberfläche einen dominierenden Einfluss auf die Caffeïnreduktion hat.

Für die **reduzierende Kraft** [2]) einer bestimmten Kathode dem Caffeïn gegenüber bietet sich ceteris paribus wiederum ein Maass in dem Nutzeffekt der Reduktion oder besser in dem Quotienten:

$$K = \frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Caffeïnkonzentration}},$$

welcher nach dem oben Mitgeteilten bei richtig geleiteten Elektrolyten während derselben konstant bleibt (Z. f. Elektroch. **8**, 285, ferner III, 747 und V).

Ich fand zuerst an Caffeïn und konnte es später an einer ganzen Reihe anderer schwer reduzierbarer Stoffe bestätigen, dass ihre Reduktion sich mit Erfolg nur an Blei-, Quecksilber- und Kadmiumkathoden durchführen lasse und dass jedes andere Metall, auf diesen Kathodenraum niedergeschlagen, die reduzierende Kraft derselben vernichtet oder, bei minimalen Mengen, herabsetzt. Hand in Hand mit der reduzierenden Kraft der Kathode ging jedesmal eine Verminderung der Klemmenspannung des Elektrolyseurs, welche nur einer Herabsetzung des Potentialsprungs an der Kathode zugeschrieben werden konnte (I, 195).

Nun hat Caspari im Jahre 1900 eine Untersuchung veröffentlicht über die elektrische Spannung, welche Kathoden aus verschiedenen Metallen notwendig haben, damit an ihnen gasförmiger Wasserstoff elektrolytisch entwickelt werden kann. Er fand, dass diese Spannung bei verschiedenen Metallen sehr verschieden ist, und nannte das Mehr an Spannung der reversibel arbeitenden Wasserstoffkathode gegenüber die **„Ueberspannung“** des betreffenden Metalls. Die grössten Ueberspannungen in schwefelsaurer Lösung fand er an Quecksilber und Blei, also an den Metallen, welche ich zunächst als allein geeignet für die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe erkannt hatte. Ausserdem konnte ich einen auffallenden Parallelismus zwischen den Ueberspannungszahlen Casparis und der Schädlichkeit der betreffenden Metalle als Verunreinigungen von Bleikathoden konstatieren. Das Platin mit der kleinsten Ueberspannung hat sich auch als das weitaus reduktionsschädlichste Metall erwiesen.

So erschien es wahrscheinlich, dass zwischen der reduzierenden Kraft einer Kathode und dem Potential, das sie unter den gleichen Bedingungen bei der Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure zeigt (im folgenden als „Säurepotential“ bezeichnet), enge Beziehungen bestehen, und ich habe schon vor sechs Jahren eine einfache **Theorie** dieser Beziehungen skizziert, welche mit einer geringfügigen Modifikation auch den seither gefundenen Tatsachen gerecht wird (I, 199 und III, 720).

Ich betrachte die beiden kathodischen Vorgänge, welche bei der Elektrolyse verdünnter, einen schwer reduzierbaren Stoff enthaltender Schwefelsäure nebeneinander verlaufen: Die Wasserstoffbildung und den Reduktionsvorgang, als vollkommen koordiniert. Sie können beide nur stattfinden nach Maassgabe der Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode und sie teilen sich daher in den verfügbaren Strom, indem sie miteinander in Konkurrenz treten.

Das Teilungsverhältnis (s) ist gegeben durch die Zahl der Wasserstoffäquivalente, welche als Gas frei werden (n_{H_2}) oder die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung (v_{H_2}) einerseits und die Zahl der Wasserstoffäquivalente, welche zur Reduktion verbraucht werden (n_r) oder die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges andererseits (v_r). Es ist

$$s = \frac{n_r}{n_{H_2}} = \frac{v_r}{v_{H_2}}$$

oder wenn unter N der oben erwähnte Nutzeffekt der Elektrolyse verstanden wird:

$$N = \frac{n_r}{n_r + n_{H_2}} = \frac{v_r}{v_r + v_{H_2}}.$$

Jeder Umstand nun, welcher die Geschwindigkeit der einen dieser beiden Reaktionen vergrössert, muss ceteris paribus jenes Teilungsverhältnis zu Ungunsten der anderen Reaktion verschieben.

Diese Betrachtungsweise enthält die Annahme, dass die Geschwindigkeit der Bildung

1) Tafel und Schmitz, Z. f. Elektroch. **8**, 285 (1902).

2) Oder auch „Reduzierkraft“. Ich ziehe den oben gebrauchten Ausdruck vor. Beide scheinen mir dem Sprachgebrauch angemessener als „Reduktionsenergie einer Kathode“. Ich denke dabei an Leuchtkraft, Heizkraft u. s. w.

von Wasserstoff aus entladenen Wasserstoffionen von derselben Grössenordnung sei, wie die der reduzierenden Wirkung der entladenen Wasserstoffionen auf einen schwer reduzierbaren Stoff, und dass beide mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen.

Eine notwendige Folgerung dieser Annahme ist die weitere, dass sich am Ort der Entladung der Wasserstoffionen, also an der Kathodenoberfläche entladene Wasserstoffionen ansammeln müssen. Der elektromotorischen Wirkung dieser Wasserstoffansammlung schreibe ich den Potentialsprung an der Kathodengrenzschicht, die Wasserstoffpolarisation, zu. Diese Wirkung, also die Wasserstoffpolarisation, muss mit der Konzentration jener Wasserstoffansammlung steigen. Diese Konzentration wiederum wird abhängen einerseits von der Zufuhr entladener Wasserstoffionen, anderseits von deren Abfuhr, welche sowohl durch Wasserstoffbildung, als durch Reduktion stattfindet. Für den stationären Zustand der Elektrolyse gilt die Beziehung

$$K \cdot J = n_{H_2} + n_r,$$

worin K einen Proportionalitätsfaktor und J die Stromdichte bedeuten. Der letzte Teil dieser Entwicklung schliesst sich ganz an die Hypothese an, welche Haber über das Wesen des Kathodenpotentials bei der Elektroreduktion leicht reduzierbarer Stoffe aufgestellt hat.

Durch die geschilderte Auffassung wird die Verschiedenheit der Wasserstoffpolarisation bei verschiedenem Kathodenmaterial oder die Existenz von kathodischen Ueberspannungen bei der Elektrolyse von Säuren auf eine Verschiedenheit in der Geschwindigkeit der Wasserstoffgasbildung zurückgeführt. Ich nehme ceteris paribus eine verschiedene Beschleunigung dieser Bildung durch die Kathodenmaterialien an, und zwar haben Kathoden mit kleinster Ueberspannung die stärkste beschleunigende Wirkung auf die Wasserstoffentbindung.

Auf Grund dieser ganzen Auffassung ist es selbstverständlich, dass sich ein Metall für die Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe ceteris paribus um so besser eignen wird, je höher seine Ueberspannung ist. Aber ebenso verständlich ist es, dass diese Beziehung gestört wird, wenn das Metall auch auf den Reduktionsvorgang eine beschleunigende Wirkung ausübt.

Der Prüfung und Ausarbeitung der tatsächlichen Grundlagen einer solchen Auffassungsweise waren in der Hauptsache meine ferneren Untersuchungen gewidmet. Ich konnte aber zu diesem Zwecke nicht ohne weiteres die Casparischen Zahlen für die Ueberspannung benutzen, weil diese Werte für den Moment bestimmt waren, in welchem eben die Wasserstoffentwicklung greifbare Dimensionen annimmt, also für den in Bezug auf die Wasserstoffentwicklung fast stromlosen Zustand des Systems, während ich bei den elektrolytischen Reduktionen mit stromdurchflossenen Systemen von ziemlich hoher kathodischer Stromdichte arbeitete.

Ich war darauf angewiesen, zunächst die Ueberspannungswerte verschiedener Metalle bei wechselnden Stromdichten zu messen, bin aber bei diesem Bemühen auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen, deren Ueberwindung sehr umfangreiche und zeitraubende Untersuchungen (II und IV) über die **Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung** notwendig machte.

Ich habe mich dabei auf die Untersuchung der Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure beschränkt, und zwar habe ich ausschliesslich stationäre Zustände der Elektrolyse mit deutlicher Wasserstoffentwicklung in Betracht gezogen.

Diese Beschränkung erlaubte mir eine wesentliche Vereinfachung der Apparatur, indem von vornherein anzunehmen war, dass der an der Kathode ständig entstehende und in unzähligen Bläschen aufsteigende Wasserstoff eine Durchrührung der Kathodenflüssigkeit bewirken werde, wie sie intensiver und gleichmässiger von keiner künstlichen Rührvorrichtung bewirkt werden könnte. Ich habe daher bei allen meinen Polarisations- (wie bei Reduktions-) Versuchen, bei denen es sich nicht gerade darum handelte, die Ueberflüssigkeit künstlichen Rührens zu beweisen, das letztere unterlassen. Weiter wurde die Versuchsanordnung so getroffen, wie sie für die Verwendung der Elektrolyse zur Durchführung chemischer Reduktionen zweckmässig ist. Als Maass für das polarisierende Moment wurde ausschliesslich die Stromdichte an der Elektrode angesehen und in Ampère pro Quadratcentimeter (Amp/qcm) bestimmt und angegeben.

Die Bestimmung des Kathodenpotentials geschah bei einem Teil der Versuche nach zwei verschiedenen Methoden: durch Kombination mit einer Mercurosulfatelektrode mittels der Haber-Lugginschen Kapillare (II, 661) einerseits und durch Vergleichung mit dem Potential einer platinierten Platinkathode (Substitutionsverfahren. II, 657) anderseits. Beide Methoden gaben übereinstimmende Resultate.

Die Empfindlichkeit der Messmethoden wurde ziemlich gering (0,002 Volt) gewählt, weil die Elektrolyse unter Wasserstoffentwicklung, als ein stürmischer Vorgang, bei sehr empfindlichen Messungen keine Aussicht auf Erfolg bot. Es hat sich denn auch im Verlauf der Arbeit gezeigt, dass man das Potential einer Kathode aus beliebigem Metall (mit Ausnahme von Quecksilber und platiniertem Platin) unter bestimmten Bedingungen kaum genauer als auf $\pm$ 0,005 Volt definieren kann, weil dasselbe eine sehr labile Eigenschaft ist.

Am wenigsten labil fand ich das Kathodenpotential am Quecksilber und platinierten Platin. Mit letzterem habe ich mich jedoch bisher nicht eingehend beschäftigt, weil seine Untersuchung infolge der geringeren Aenderung des Potentials mit der Stromdichte genauere Messmethoden und also eine besondere Apparatur erfordert.

Am **Quecksilber** fand ich (II, 664), dass sich für eine bestimmte Säurekonzentration, Temperatur und Stromdichte bei der Elektrolyse fast momentan ein konstant bleibendes Kathodenpotential einstellt. So fand ich z. B. in 2 n. Schwefelsäure bei 12^0 und 0,1 Amp/qcm Stromdichte das Potential, bezogen auf die Mercurosulfatelektrode, zu 1,974, also die Ueberspannung 1,30 Volt.

Bei gleichbleibender Temperatur und Säurekonzentration ergab sich für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log J \text{ (}a\text{ und }b\text{ Konstante)}$$

als recht scharf gültig, wenn die Stromdichte zwischen 0,0004 Amp/qcm und 0,4 Amp/qcm variiert wurde. Bei tieferen Stromdichten konnten übereinstimmende Messungen nicht mehr erzielt werden, weil die ohne Zweifel allzu geringe Wasserstoffentwicklung allein keine genügende Durchmischung der Kathodenflüssigkeit mehr hervorbrachte. Bei höheren Stromdichten (die höchst verwendete betrug 0,2 Amp/qcm) stieg das Potential mit wachsender Stromstärke etwas rascher an, als es die logarithmische Formel verlangt. Während in den genannten Grenzen für 2 n. Schwefelsäure und 12^0 sich b im Mittel zu 0,107 ergab, betrug b zwischen 0,02 und 0,2 Amp/qcm im Mittel 0,128 (II, 668).

Bei gleichbleibender Säurekonzentration und Stromdichte nimmt die Wasserstoffpolarisation mit steigender Temperatur ab, und zwar bei niederen Stromdichten etwas mehr als bei höheren. Solche Versuche wurden bei $12{,}4^0$, $26{,}4^0$, $38{,}5^0$, $39{,}3^0$ und 51^0 mit 2 n. Schwefelsäure und wechselnden Stromdichten ausgeführt. Sie ergaben — wiederum in den oben genannten Grenzen der Stromdichte — die Gültigkeit der logarithmischen Formel, aber die Werte von b nehmen mit der Temperatur etwas zu, so dass die Abnahme der Potentiale der überwiegenden Verkleinerung von a zuzuschreiben ist.

Bei 12^0 wurden analoge Potentialbestimmungen in Säuren von verschiedener Konzentration ($^1/_{10}$ n., $^1/_5$ n., n., 2 n. und 40,25 %) wiederum für verschiedene Stromdichten ausgeführt, und es fand sich — mit Ausnahme der 40 prozentigen Säure — in gewissen Grenzen der Stromdichte die logarithmische Formel bestätigt.

Eine Vergleichung der für dieselbe Stromdichte bei verschiedenen Konzentrationen gewonnenen Zahlen ist belanglos, weil die sämtlichen Potentiale mit der Mercurosulfatelektrode in 2 n. Schwefelsäure bestimmt wurden und die Berührungspotentiale der letzteren mit den Säuren anderer Konzentration sich einer genaueren Berechnung entziehen. Es fällt aber auf, dass die direkt gemessenen Werte für $^1/_{10}$ bis 2 n. Säure nur sehr wenig voneinander verschieden sind.

Dem Quecksilber am ähnlichsten verhält sich bezüglich der kathodischen Polarisation das **Blei** (II, 689). Aber die Verhältnisse liegen hier weit komplizierter. Wenn eine „Depressionserscheinung" ausgeschlossen ist, so stellen sich an blanken, reinen Bleioberflächen in vollkommen reinem Elektrolyten fast momentan sehr nahe dieselben Potentiale ein, die unter den gleichen Bedingungen an Quecksilber beobachtet werden, aber diese Potentiale zeigen im Laufe der Elektrolyse einen ständigen langsamen Abfall. Dieser Abfall erfolgt langsamer bei gepressten (polierten) Oberflächen, als an gerauhten, seine Steilheit wächst mit der Säurekonzentration und mit der Stromdichte.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass dieser Polarisationsabfall mit einer „Selbstpräparierung" der Bleikathode während der Polarisation zusammenhängt Absichtlich — durch elektrolytische Erzeugung einer Bleisuperoxydschicht und Reduktion derselben — präparierte Bleielektroden zeigen in der Tat von vornherein etwas tiefere Kathodenpotentiale als nicht präparierte. Allerdings überschreitet diese Differenz zu Beginn der Elektrolyse kaum 0,05 Volt, solange mit reinen Mineralien gearbeitet wird.

Trotz dieser Differenz erscheint es mir nicht ganz einwandfrei festgestellt, dass tatsächlich die mit der Präparierung verbundene Auflockerung allein an Blei eine Herabsetzung des Potentials hervorbringt.

Wie unten näher auseinander gesetzt werden wird, sind nämlich präparierte Bleielektroden gegen den potentialerniedrigenden Einfluss von Platin ungleich empfindlicher, als kompakte. So ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die bei der gebrauchten Versuchsanordnung nicht ausschliessbaren — ungemein geringen — Spuren Platin (siehe unten) genügen, jene kleine Differenz zu erzeugen. Wahrscheinlicher erscheint mir allerdings, dass wenigstens ein Teil dieser Differenz einem tatsächlichen Unterschied der glatten und der schwammigen Bleioberfläche entspricht

Umgekehrt ist sicher festgestellt, dass grössere Differenzen im Kathodenpotential zwischen glatten und präparierten Bleioberflächen einer grösseren Empfindlichkeit des letzteren gegen Platin zuzuschreiben sind, und auf einer solchen erhöhten Empfindlichkeit beruht es aller Wahrscheinlichkeit nach auch, dass das Potential einer

präparierten Bleikathode im Verlauf der Elektrolyse wesentlich rascher abfällt, als das einer glatten.

Da, wie eben erwähnt, die Polarisation einer Bleikathode eine allmähliche Präparierung hervorruft, deren Intensität einerseits mit der Stromdichte ansteigt, anderseits wieder das Potential beeinflusst, so ist das Kathodenpotential einer Bleikathode für eine bestimmte Stromdichte in gewissen Grenzen von der Strombeanspruchung abhängig, welche sie vorher erfahren hat.

Das hat sich in hohem Maasse an einer Versuchsreihe gezeigt, die wir an Bleikathoden bei rasch wechselnden Stromdichten angestellt haben (II, 690 und 691).

Die Annahme, dass bei den eben besprochenen Erscheinungen eine Platinwirkung beteiligt sei, stützt sich in erster Linie auf eine grosse Zahl von Untersuchungen über eine Erscheinung, welche ich als **Depression des Kathodenpotentials** bezeichnet habe (II und IV).

Setzt man nämlich der eine Bleikathode bespülenden Flüssigkeit willkürlich Spuren eines Platinsalzes zu, so verändert sich das Bild der Elektrolyse rapid und vollständig, sobald die Platinmengen eine gewisse, sehr tief liegende Grenze erreichen. Das Kathodenpotential sinkt dann — bei gleich gehaltener Stromdichte — in kürzester Zeit um etwa 0,5 Volt.

Wenn man anderseits verdünnte Schwefelsäure mit einer Bleikathode und einer Platinanode ohne Anwendung einer porösen Zelle elektrolysiert, so tritt, je nach der Beschaffenheit der Elektrode, nach kürzerer oder längerer Zeit und mehr oder weniger rapid, die Depressionserscheinung spontan ein, und in dieser Form wurde sie zuerst von mir beobachtet.

Diese spontane Depressionserscheinung ist nicht auf das Blei beschränkt. Noch prägnanter als bei diesem tritt sie am Kadmium auf, an dem ich sie eingehend untersucht habe (II, 677 bis 689). Sie wurde weiter in mehr oder weniger ausgeprägter Form beobachtet am Silber, Kupfer, Nickel und Gold (II, 701 bis 707). Das Silber ist gegen die depressionserzeugenden Faktoren so enorm empfindlich, dass bei Elektrolyse ohne Diaphragma überhaupt kein ganz normaler Wert beobachtet werden kann, vielmehr die spontane Depression sofort beginnt und rapid zu tiefen Potentialwerten führt.

Den Beweis, dass in allen Fällen die spontane Depression des Kathodenpotentials auf die Wirkung von Platin zurückzuführen ist, glaube ich (IV) mit aller Schärfe durch die folgenden Befunde erbracht zu haben:

1. Unter den angewandten Stromverhältnissen geht tatsächlich Platin in Lösung und kann unter geeigneten Bedingungen chemisch nachgewiesen werden (IV, 356).

2. Durch willkürlichen Zusatz minimaler Mengen Platinchlorid zur Kathodenflüssigkeit können genau die gleichen Bilder des Kathodenpotentialverlaufs erzielt werden, wie sie die Erscheinung der spontanen Depression bietet (IV, 358, 364, 369).

3. Die Leichtigkeit, mit der bei Kathoden aus rauhem Blei, präpariertem Blei, Kadmium und Silber die Depression eintritt, geht parallel mit der Empfindlichkeit der Kathoden gegen Platin.

Die letztere ist bei präpariertem Blei und bei Silber ausserordentlich gross. Es genügen auf 10 qcm sorgfältig präparierter Bleioberfläche 0,004, auf 10 qcm Silberoberfläche 0,0001 mg Platin, um die Depressionserscheinung hervorzurufen.

4. Auch die Erscheinungen bei Wiederaufhebung der Depression (Elevation) sind ganz die gleichen, ob sie spontan eintritt oder durch minimalen Platinzusatz erzeugt wird. In beiden Fällen wird nämlich die Depression bei den einzelnen Metallen mehr oder weniger sprunghaft wieder aufgehoben, wenn die Elektrolyse in platinfreier Kathodenflüssigkeit unter Trennung von Kathoden- und Anodenraum durch eine poröse Zelle fortgesetzt wird.

Muss also einerseits als festgestellt gelten, dass bei der spontanen Depression des Kathodenpotentials Platin beteiligt ist, so ist doch anderseits die Annahme nicht zulässig, dass die Depression einfach auf der Umwandlung der Kathode aus beliebigem Metall in eine „Platinkathode" beruhe. Dagegen spricht das Gesamtbild unserer Beobachtungen über die Art und das Zustandekommen der Depression, von denen ich einige Punkte heraushebe:

1. Die Depressionswerte sind bei verschiedenen Metallen verschieden, noch verschiedener ist die Neigung der Metalle, den Depressionswert anzunehmen.

2. Wenn eine Kadmiumelektrode längere Zeit ohne poröse Zelle kathodisch polarisiert wird, so kommt sie in einen äusserst labilen Zustand. Während dieses Zustandes, welcher nach einiger Zeit von selbst zur Depression führt, kann dieselbe durch eine Reihe von Operationen (Erschütterung und dergl.) ausgelöst werden, am sichersten aber durch kurzes Oeffnen des Stromes (II, 687).

3. Führt man in den Kathodenraum eines Elektrolyseurs, in welchem eine rauhe Bleikathode polarisiert wird, Platinmengen ein, welche an der Grenze der Wirksamkeit liegen, so bleibt die erwartete Depression längere Zeit hindurch aus. Sie tritt aber sofort und sprunghaft ein, wenn für einen Moment der Strom geöffnet wird (IV, 364).

Wenn eine Kadmium- oder Bleikathode mit hohem Kathodenpotential zehn Minuten lang in

eine verdünnte Schwefelsäure getaucht wird, welche genügende Mengen Platin enthält, so bedeckt sich die Kathode mit Gasbläschen und zeigt nach dem Abspülen mit Wasser, Alkohol und Aether einen Depressionswert. Ist dagegen die Platinmenge unterhalb einer gewissen Grenze oder wird in platinfreie Schwefelsäure getaucht, so bleibt sowohl die Bläschenbildung als auch die typische Depressionserscheinung aus (IV, 361, 366).

5. An Kadmium zeigt sich nach dem Eintauchen in platinfreie Schwefelsäure eine leichte und unter der Wirkung kathodischer Polarisation rasch vorübergehende Erniedrigung des Kathodenpotentials. Eine kräftigere, aber ebenfalls rasch verschwindende Depression fanden wir, als die Schwefelsäure durch einen Sauerstoffstrom oder durch Rühren an der Luft in lebhafter Bewegung gehalten wurde. Ein Wasserstoffstrom hatte nicht den gleichen Effekt (II, 362).

Diese gesamten Befunde zwingen meines Erachtens zu der folgenden Auffassung: Die Depressionswerte des Kathodenpotentials haben ihre Ursache in einer chemischen Veränderung der Oberfläche der polarisierten Kathode. Diese Veränderung wird durch den Kathodenvorgang hintangehalten oder, wenn sie aus irgend einem Grunde eingetreten ist, rasch wieder aufgehoben. Bei manchen Metallen wird durch Platin diese Umwandlung der polarisierten Kathodenoberfläche so stark katalytisch beeinflusst, dass schon bei Gegenwart minimaler Platinmengen der Kathodenvorgang dieselbe nicht mehr hintanhalten kann. Unterstützt wird das Platin in seiner Wirkung durch einen oxydierenden Einfluss des Elektrolyten, welcher unter Umständen auch in Abwesenheit von Platin eine ähnliche Veränderung der polarisierten Kathodenoberfläche hervorzurufen vermag. Diese Auffassung der Depressions- und Elevationserscheinung lässt sich ungezwungen mit den oben geschilderten theoretischen Anschauungen über das Wesen der Ueberspannung in Einklang setzen:

Der katalytische Einfluss auf die Bildung von Wasserstoffgas, welchen ich supponiere, geht aus vom Material der Kathodenoberfläche. Er muss sich also in seiner Intensität sprunghaft ändern, wenn sich die chemische Natur jenes Materials ändert.

Dass diese letzte Aenderung zeitlich sprunghaft verläuft, erklärt sich, wie ich dartun konnte (II, 653), ohne weiteres aus der Tatsache, dass Kathodenvorgang und Platin in entgegengesetztem Sinne auf diese Aenderung einwirken, sich also in ihrer Wirkung gegenseitig bekämpfen.

Für eine endgültige Beurteilung der Art jener Umwandlung der polarisierten Kathodenoberfläche reichen meines Erachtens die bisherigen Versuchsresultate nicht hin, doch scheint mir die Annahme, dass es sich um die Rückverwandlung eines erst durch die Polarisation erzeugten Hydrürs[1]) handle, am besten mit allen unseren Befunden übereinzustimmen.

Ich nehme also z. B. an, dass eine in reiner, platinfreier Schwefelsäure stationär polarisierte Kadmiumkathode in ihrer Oberfläche nicht aus Kadmiummetall, sondern aus einem Kadmiumhydrür bestehe, welches durch den Kathodenvorgang gebildet wird und welches keine oder nur eine sehr geringe katalytische Beschleunigung der Bildung gasförmigen Wasserstoffs bewirkt. Daher die hohe Ueberspannung. Minimale Mengen Platin genügen, die Ausbildung und stationäre Unterhaltung einer solchen Hydrürschicht zu verhindern, sowie eine schon gebildete zu zerstören. Bei spurenweiser Gegenwart von Platin besteht daher die Kathodenoberfläche tatsächlich aus metallischem Kadmium, welches eine erhebliche Katalyse des Vorganges der Wasserstoffbildung und damit eine Herabsetzung des Kathodenpotentials bewirkt (Depression). Eine ähnliche Herabsetzung bewirken oxydierende Mittel, jedoch nur vorübergehend, weil (bei Abwesenheit von Platin) der Kathodenvorgang selbst alsbald die Hydrürschicht wieder herstellt (Elevation).

Die Bildung von gasförmigem Wasserstoff mag man im Elevations- wie Depressionszustand in eine Schicht atomaren Wasserstoffs verlegen. Doch sind gerade hierüber andere Hypothesen gleichberechtigt. Wesentlich erscheint mir nur die Annahme, dass die Kathode in den beiden Zuständen ungleiche wirksame Oberflächen haben. Es mag aber sein, dass auch die Stufen des Wasserstoffbildungsvorganges verschieden sind.

Ganz eigentümliche Beobachtungen haben wir bezüglich der Depression an präparierten Bleikathoden gemacht. Sie erschienen zuerst vollkommen unverständlich, lassen sich aber auf Grund der soeben geschilderten Anschauungen ungezwungen erklären.

Am Blei scheint eine Umwandlung der stationär polarisierten Kathodenoberfläche ausschliesslich bei Gegenwart von Platin einzutreten und auch dann sind kompakte Bleikathoden wesentlich weniger empfindlich als Kadmiumkathoden. Dagegen wächst die Empfindlichkeit gegen Platin mit der Präparierung der Bleikathoden an.

---

1) Die Bildung von solchen Hydrüren (analog der Bildung von Natriden u. s. w.) ist schon 1899 von Bredig (Z. f. Elektroch. **6**, 40) zur Erklärung von Verstäubungserscheinungen herangezogen worden.

Wird eine kompakte Bleikathode durch Eintauchen in platinhaltige Schwefelsäure oder durch längere Polarisation ohne Trennung von Kathoden und Anodenraum in den Depressionszustand übergeführt, so erholt sie sich bei kathodischer Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit je nach der Menge des Platins in kürzerer oder längerer Zeit (IV, 367). Wird eine solche Elektrode, welche den Depressionswert längere Zeit beibehalten hat, nach eigetretener Elevation präpariert, so zeigt sie wieder einen Depressionswert, während nach unsern Versuchen frischgegossene Bleielektroden aus reinem Blei auch nach der Präparierung regelmässig einen Elevationswert aufweisen.

Es wird also Platin bei seiner depressionserregenden Wirkung auf dem Blei niedergeschlagen und der Kathodenvorgang vermag dieses niedergeschlagene Platin in einen Zustand überzuführen, in welchem es seine katalytische Wirkung nicht mehr besitzt. Die Präparierung führt jedoch das Platin aus diesem Zustand wieder in den aktiven über.

So kommt es, dass eine Bleielektrode im Laufe mehrerer Elektrolysen kleine Platinmengen aufnimmt, unter Umständen, ohne dass eine Depressionserscheinung zu stande kommt. Die schädliche Wirkung dieser akkumulierten Platinmengen verrät sich aber durch die Depressionserregung, sobald eine solche Elektrode präpariert wird.

Wir werden kaum mit der Annahme fehl gehen, dass jener „inaktive“ Zustand des Platins durch eine Diffusion des oberflächlich niedergeschlagenen Platins unter der Wirkung des Stroms in das Innere der Kathodenmasse hinein erzeugt wurde, durch welche die Menge des Platins in der äussersten Oberflächenschicht unter die Grenze der Wirksamkeit herabgedrückt wird.

Die anodische Polarisierung (Präparierung) der Elektrode muss dann den entgegengesetzten Effekt haben und bringt daher wieder mehr Platin an die äusserste Oberfläche.

Was nun an dem weichen Blei in sehr hohem Maasse statthat, dass es ausgesprochene Depression des Kathodenpotentials hervorrufen kann, wird in geringerem Maasse auch an härterem Kathodenmaterial eintreten, d. h. es werden alle zu solchen Versuchen verwendeten Metallkathoden allmählich mit Platin verseucht werden müssen, selbst wenn sie nie ohne Diaphragma polarisiert worden sind.

So erklärt sich ganz ungezwungen, dass man selten ganz scharf übereinstimmende Potentiale beobachtet, wenn man ein und dieselbe Kathode zu mehreren Versuchen benutzt. Man wird vielmehr sachgemäss verfahren, wenn man zur Feststellung von Kathodenpotentialen für jeden Versuch eine neue Elektrode verwendet und zudem den Versuch nicht allzu lange andauern lässt.

Uebrigens ist für die meisten Metalle auch dann noch die Angabe eines bestimmten Potentials für bestimmte Stromdichten, Säurekonzentration und Temperatur nicht ohne weiteres möglich, weil sie im Laufe der Elektrolyse starke **zeitliche Veränderungen des Kathodenpotentials** zeigen.

Das Potential steigt mehr oder weniger rasch bis zu einem Maximum, um erst dann in ähnlicher Weise (also wohl unter Wirkung oder wenigstens Mitwirkung von minimalen Platinspuren) wieder langsam zu fallen, wie es beim Blei von vornherein geschieht. Das zeitliche Polarisationsmaximum wird an Blei fast momentan, an Kadmium in spätestens 10 Minuten, bei Zinn und Wismut innerhalb 15 bis 30 Minuten, bei Kupfer, Nickel, Gold erst nach Stunden erreicht (II, 647).

Es erscheint mir zweckmässig, als charakteristische Zahl für eine Metallkathode dieses zeitliche Polarisationsmaximum anzugeben. Dann ergibt sich für 0,1 Amp/qcm und 12⁰ folgende Tabelle der Kathodenpotentiale ε, bezw. Ueberspannungen π (II, 712 und IV, 373).

	ε	π
Quecksilber	1,974	1,30
Blei, poliert u. rauh	1,97 bis 1,98	1,30 bis 1,31
Kadmium	1,94 bis 1,95	1,26 bis 1,27
Zinn	1,82	1,15
Silber	1,7	1,0
Wismut	1,67	1,00
Gold	1,62	0,95
Kupfer	1,46	0,79
Nickel	1,41	0,74
Platin, platiniert	0,745	0,07

Der Wert 1,7 für Silber ist als Minimalwert zu betrachten. Bei diesem Metall ist es infolge seiner enormen Empfindlichkeit gegen Platin ganz besonders schwer, übereinstimmende Werte zu erhalten

Schritt für Schritt haben wir die gewonnenen Kenntnisse über die Kathodenpotentialwerte der verschiedenen Metalle in verschiedenen Zuständen zu verwerten gesucht, um den **Zusammenhang zwischen Säurepotential**[1]**) und reduzierender Kraft** einer Kathode quantitativ zu verfolgen, und zwar haben wir zuerst ausschliesslich mit Caffeïn, später aber auch mit Succinimid gearbeitet.

Das letztere wird elektrolytisch in der Hauptsache zu Pyrrolidon reduziert nach der Gleichung

$$C_4H_5O_2N + 4H^{\cdot} = C_4H_7ON + H_2O.$$

1) Abkürzung für „Kathodenpotential bei der Elektrolyse reiner verdünnter Säure“; vergl. oben.

Die Versuche mit **Caffeïn** ergeben, dass ihm gegenüber das Säurepotential in erster Linie maassgebend für die reduzierende Kraft einer beliebigen Metallkathode ist, so zwar, dass nicht nur sämtliche Metalle, deren Säurepotential unter demjenigen des Kadmiums liegt, zur Reduktion unbrauchbar sind, sondern auch Blei- und Kadmiumelektroden ihre caffeïnreduzierende Kraft mehr und mehr verlieren, je mehr ihr Säurepotential durch irgend welche Eingriffe reduziert wird. Unterhalb einer Grenze, welche für 0,04 bis 0,125 Amp/qcm Stromdichte zwischen 1,6 und 1,7 Volt liegt, hört praktisch die Reduktion des Caffeïns überhaupt auf.

Dem eben formulierten Satze entspricht, dass bei polierten, rauhen und präparierten Kathoden die reduzierende Kraft mit dem Säurepotential parallel geht und, wie dieses, nur wenig differiert. Zu Beginn meiner Untersuchungen hatte ich geglaubt, annehmen zu müssen, dass präparierte Elektroden besser reduzieren als polierte. Es hat sich dies später (III, 748) als ein Irrtum erwiesen, hervorgerufen dadurch, dass die polierten Elektroden gegen minimale Verunreinigungen des Elektrolyten mit **Kupfer**[1]) (aus dem käuflichen Caffeïn stammend) wesentlich empfindlicher sind als präparierte (III, 750).

Weitere Versuche über den Einfluss der Erniedrigung des Säurepotentials auf die caffeïnreduzierende Kraft stellten wir an:

1. Mit Bleikathoden im Depressionszustand (III, 736).
2. Durch Legieren des Bleies mit Zinn und Antimon (III, 741).
3. Durch elektrolytische Fällung anderer Metalle auf der Bleioberfläche (III, 742). Die letzteren Versuche waren jedoch sehr schwieriger Natur, weil das Säurepotential an uneinheitlichen Kathodenflächen ganz ausserordentlich labil ist.

Aber noch ein anderer unerwarteter Umstand war einer scharfen Beantwortung der Frage nach den quantitativen Beziehungen zwischen caffeïnreduzierender Kraft und Säurepotential hinderlich. Es zeigte sich, dass das Säurepotential einer Kathode unter Umständen durch den Zusatz irgend eines indifferenten oder aber auch eines reduzierbaren Stoffes verändert (III, 726 und V) wird. So erhöht sich das Säurepotential einer Bleikathode von 25 qcm Fläche in 2 n. Schwefelsäure bei 0,1 Amp/qcm um mehr als 0,05 Volt, wenn den 50 ccm Kathodenflüssigkeit 2 g Pyrrolidon zugesetzt werden.

Eine solche, wenn auch geringfügige, Erhöhung des Säurepotentials scheint nun an Blei auch Caffeïn hervorzurufen. Man beobachtet nämlich, dass wenig Caffeïn das Kathodenpotential in verdünnter Schwefelsäure etwas steigert (III, 727), aber schon bei mässigen Konzentrationen geht die Erhöhung in eine Erniedrigung über, vermutlich, weil sie von der mit dem Reduktionsvorgang verbundenen Depolarisation überwogen wird.

An Quecksilber erzeugen schon die kleinsten Mengen Caffeïn Depolarisation, so dass also sein Säurepotential von einem Caffeïnzusatz unabhängig zu sein scheint (vergl. unten).

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass an einer Zinnkathode ein Zusatz von Caffeïn das Säurepotential stark herabsetzt, ohne dass eine Reduktion des Caffeïns statt hat (III, 728).

Man sollte nun erwarten, durch Zusatz eines das Säurepotential von Blei hebenden, indifferenten Stoffes, wie Pyrrolidon, die caffeïnreduzierende Kraft einer Bleikathode steigern und vielleicht gerade hierbei scharfe Beziehungen zwischen dieser Kraft und dem Säurepotential feststellen zu können. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Pyrrolidon nicht eine Verstärkung, sondern eine wesentliche Schwächung der Caffeïnreduktion hervorruft (V), trotzdem dasselbe das Reduktionskathodenpotential (siehe unten) wesentlich hebt. Es muss daher angenommen werden, dass das Pyrrolidon sowohl eine hemmende Wirkung auf die Caffeïnreduktion, als eine solche auf die Wasserstoffbildung hat, wovon die erstere überwiegt.

Im übrigen haben die bis jetzt geschilderten Versuche mit Sicherheit ergeben, dass der in meiner Theorie vorgesehene katalytische Einfluss des Kathodenmaterials auf die Caffeïnreduktion bei allen untersuchten Metallen, wenn überhaupt vorhanden, gegenüber dem Einfluss des Kathodenmaterials auf die Wasserstoffbildung zurücktritt[1]). Dass aber ein solcher Einfluss auf die Reduktion tatsächlich bei einigen Metallen statthat, beweist anderseits unser Befund[2]), dass das Caffeïn an Quecksilberelektroden besser reduziert wird, als an Bleielektroden, trotzdem die Ueberspannung beider fast genau die gleiche ist (siehe oben).

Eine ungleich bedeutendere Rolle als bei Caffeïn spielt der Einfluss des Kathodenmaterials auf den Reduktionsvorgang bei **Succinimid** (V).

---

1) Also das umgekehrte Verhältnis, wie beim Platin. Diese Empfindlichkeit der glatten Bleielektroden gegen Kupfer (und wohl auch noch andere Metalle) lässt die Präparierung der Bleielektroden bei präparativen Arbeiten nach wie vor angezeigt erscheinen, wenn Platinanoden vermieden werden.

---

1) Zu dem gleichen Resultat sind Löb und Moore bei der Untersuchung der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern an Kathoden von verschiedenem Material gelangt (Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 430 [1904]). Die im folgenden beschriebenen Beobachtungen zeigen aber, dass eine Verallgemeinerung dieser Befunde durchaus ungerechtfertigt ist.

2) Z. f. Elektroch. **8**, 280 (1902).

Auch dieses wird allerdings nur an Quecksilber, Blei und Kadmium reduziert und an einer im Depressionszustand befindlichen Bleikathode wird es ebensowenig angegriffen, wie das Caffeïn. Aber das Succinimid wird an einer Quecksilberelektrode ungleich schlechter reduziert, als an Bleikathoden mit normaler Ueberspannung, und die succinimidreduzierende Kraft der letzteren ist in hohem Maasse von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig, so zwar, dass an Bleischwammkathoden das Succinimid weitaus besser reduziert wird als an glatten Bleikathoden, selbst wenn die Ueberspannung der ersteren ziemlich weit unter derjenigen der letzteren liegt. Wir fanden (V) bei 0,1 Amp/qcm in 20 prozentiger Schwefelsäure und der Succinimidkonzentration 50 g im Liter an rauhem Blei den anfänglichen Nutzeffekt zu 8,6 %, während er an mit lockerem Bleischwamm bedeckten Bleielektroden 67 bis 68 % betrug und bei „präparierten" Elektroden sich auf einen Zwischenwert einstellte. Ja sogar eine mit lockerem Bleischwamm bedeckte Zinnelektrode ergab noch bessere Anfangswerte als glatte Bleikathoden, trotzdem ihr Säurepotential um 0,22 Volt geringer war als das der Bleikathode.

Mit diesem Sachverhalt in engem Zusammenhang steht unser Befund, dass die succinimidreduzierende Kraft einer glatten Bleikathode insbesondere in konzentrierteren Säuren während der Elektrolyse längere Zeit stark anwächst, weil eben mit dem Kathodenvorgang eine allmählich tiefer greifende Selbstpräparierung der Kathode verknüpft ist.

Ebenso mag damit im Zusammenhang stehen die Tatsache, dass die succinimidreduzierende Kraft einer Bleikathode mit der Konzentration der Säure bis zur 60 prozentigen Säure ansteigt, um erst dann wieder zu fallen. Beim Caffeïn (V) ist zwischen 10 und 30 prozentiger Säure die reduzierende Kraft der Kathode ungefähr konstant, fällt aber schon von da an ab, wenn die Säurekonzentration höher steigt.

Nach den eben aufgeführten Befunden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass speziell das Blei auf den Vorgang der elektrolytischen Reduktion des Succinimids einen befördernden Einfluss ausübt.

Man kann zunächst daran denken, diesen Einfluss als einen rein chemischen aufzufassen, derart, dass Bleischwamm und Elektrolyt das Succinimid für sich reduzieren und der Strom die Regenerierung des Bleischwammes besorgt. Daneben würde dann noch die rein elektrolytische Reduktion herlaufen. Aber einer solchen Deutung steht der durchaus negative Ausfall unseres Versuches entgegen, Succinimid durch Schütteln mit Schwefelsäure und überschüssigem, elektrolytisch gewonnenem Bleischwamm zu reduzieren. Es bleibt also nur übrig, eine beschleunigende Wirkung des Bleies (oder eines Bleihydrürs) auf den Vorgang der Succinimidreduktion durch die entladenen Wasserstoffionen anzunehmen.

Bisher ist nur die Rede gewesen von den Beziehungen der reduzierenden Kraft einer Kathode zu dem Potential, dass sie bei der Elektrolyse reiner Säure zeigt (Säurepotential). Ein anderer Teil unserer Versuche hat sich mit dem **Kathodenpotential während der Reduktion** beschäftigt.

Die merkwürdige potentialerhöhende Wirkung von Caffeïn auf Bleielektroden ist oben schon erwähnt worden. Sie ist beim Succinimid noch wesentlich grösser als beim Caffeïn und erstreckt sich bei ihm auch auf das Quecksilber. Man beobachtet (III, 728 und V), dass das Potential von Blei- wie Quecksilberkathoden, welche in verdünnter Schwefelsäure polarisiert sind, durch einen selbst beträchtlichen Succinimidzusatz im allgemeinen erhöht wird, trotzdem alsbald eine Reduktion des Succinimids beginnt und dieses somit depolarisierend wirkt. Die Potentialerhöhung ist in diesem Fall dauernd, weil auch das Reduktionsprodukt des Succinimids, das Pyrrolidon, wie schon oben erwähnt, potentialerhöhend wirkt. Nur wenn die Reduktion (an Bleischwamm) mit besonders hoher Stromausbeute verläuft, überwiegt für die erste Zeit die depolarisierende Wirkung.

Der eben besprochene potentialerhöhende Einfluss des Caffeïns auf Bleielektroden und des Succinimids auf Blei- und Quecksilberelektroden muss notwendig die Beziehungen zwischen reduzierender Kraft (Nutzeffekt der Reduktion) und Kathodenpotential komplizieren.

Diese Komplikation fällt weg, wenn Caffeïn und Quecksilber untersucht werden, weil, wie erwähnt, hier eine Beeinflussung des Säurepotentials der Kathode nicht stattfindet, und in diesem Falle haben sich denn auch sehr einfache Beziehungen zwischen Kathodenpotential und Nutzeffekt feststellen lassen:

Das Kathodenpotential stellt sich nämlich in jedem Moment so ein, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte und also das Caffeïn und der für seine Reduktion verbrauchte Stromanteil ohne Einfluss auf die Potentialhöhe wäre (III, 729).

Dass diese Gesetzmässigkeit nur so lange gilt, als der Nutzeffekt nicht zu hoch steigt, ist zu erwarten. Aber mit dieser Einschränkung gilt die Beziehung ziemlich scharf, wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher N den Nutzeffekt, J die auf die Wasserstoffentwicklung fallende Stromdichte (im ganzen waren angewendet 0,04 Amp/qcm), ε_1 das während der Reduktion beobachtete Potential und ε_2 das bei

der Stromdichte J in reiner Säure herrschende Potential bedeutet.

N	J	ε_1	ε_2
85	0,006	1,839	1,834
75,5	0,01	1,850	1,854
50,4	0,02	1,886	1,887
25,8	0,03	1,905	1,908
0	0,04	1,923	1,922

Im Zusammenhalt mit dem oben beschriebenen Befund der logarithmischen Beziehung zwischen Säurepotential und Stromdichte folgt aus den eben besprochenen Daten ohne weiteres die Gleichung

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N)$$

und der Satz: An einer Kathode von konstantem Säurepotential (Quecksilberkathode) ist bei gleichbleibender Stromstärke und wechselnder Caffeïnkonzentration das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Wasserstoffentwicklung verbrauchten Stromanteils.

Auch für Bleikathoden hat dieser Satz noch sehr angenäherte Gültigkeit, nur waren an ihnen, infolge der das Säurepotential erhöhenden Wirkung des Caffeïns, die Potentiale um etwa 20 Millivolt höher, als die entsprechenden Werte in reiner Säure (III, 731).

Umgekehrt hat uns die gleichzeitige Beobachtung von Kathodenpotential und Nutzeffekt bei den oben erwähnten Versuchen, in denen die Ueberspannung einer Bleikathode durch elektrolytisches Niederschlagen minimaler Mengen von Silber, Kupfer und Platin allmählich erniedrigt wurde (III, 742), trotz der oben schon erwähnten Labilität der Potentiale folgende Gesetzmässigkeit deutlich erkennen lassen:

An einer Kathode mit veränderlichem Säurepotential ist bei gleichbleibender Stromstärke und Caffeïnkonzentration das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Caffeïnreduktion verbrauchten Stromanteils.

Auch bei der Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe spielen also logarithmische Beziehungen zwischen Potential und Stromdichte eine Rolle, wie solche Haber und seine Schüler für die Reduktion von leicht — d. h. ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung — reduzierbaren Substanzen festgestellt haben.

Die rechnerische Ausgestaltung der theoretischen Anschauungen, wie sie oben erörtert worden sind, hat mich unter einfachen, nächstliegenden Prämissen ebenfalls zu logarithmischen Beziehungen zwischen den genannten Faktoren geführt (III, 721). Und auch der auf den ersten Blick auffallende Befund, als ob das Kathodenpotential bei der Caffeïnreduktion ausschliesslich durch die Wasserstoffentwicklung bestimmt würde, zeigte sich bei näherer Betrachtung (III, 723) im besten Einklang mit der Annahme, dass Wasserstoffentwicklung und Reduktionsvorgang vollkommen gleichwertig das Potential der Kathode beeinflussen.

Die gleiche formale Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergab sich für die Beziehungen zwischen Potential und Stromdichte an einer Quecksilberkathode in reiner, verdünnter Schwefelsäure (II, 649).

Aber hier wie dort war die Uebereinstimmung nur eine formale. Unter einem Teil der erwähnten einfachen Prämissen (Anwendbarkeit der Formel

$$-\frac{dc_H}{dt} = K c_H^n$$

auf die Wasserstoffgasbildung in der Kathodengrenzschicht und der Nernstschen Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffansammlung jener Schicht) führt die Rechnung für die Abhängigkeit des Säurepotentials von der Stromdichte zu einer Formel:

$$\varepsilon = a + b \cdot \log J,$$

worin

$$b = \frac{0{,}0002}{n} T$$

(T = absolute Temperatur, n Zahl der an der Wasserstoffbildung beteiligten Moleküle, also wahrscheinlich = 2).

Nun ergab zwar das Experiment, dass der Wert für b mit der Temperatur ansteigt, wie es die errechnete Beziehung verlangt, aber der numerische Wert für b wurde bei 12° gefunden zu 0,107, während die Rechnung im höchsten Fall auf 0,057 führt.

Daraus den Schluss zu ziehen, dass die Grundanschauung, von welcher die Berechnung ausgeht, falsch sei, scheint mir nicht erforderlich in Anbetracht der formalen Uebereinstimmung, ferner der geringen Wahrscheinlichkeit, dass jene einfachen rechnerischen Prämissen den tatsächlichen Verhältnissen vollkommen entsprechen, und endlich in Anbetracht der Tatsache, dass jene Grundanschauungen sich ohne jeden Zwang als geeignet erwiesen haben, die sehr verschiedenartigen und zum Teil ungemein komplizierten Verhältnisse, welche hier besprochen worden sind, qualitativ unter einen Gesichtspunkt zusammenfassen.

Anderseits halte ich es nach den reichhaltigen, auf anderen Gebieten gewonnenen Erfahrungen [1]) nicht für unwahrscheinlich, dass neben den von mir berücksichtigten Faktoren noch ein anderer Umstand auf die Beziehungen zwischen Stromdichte und Potential Einfluss habe, nämlich

1) Eine Aufzählung der hier in Betracht kommenden Arbeiten ist erst vor kurzem in der Z. f. Elektroch. **12**, 6 (1906) von J. Karaoglanoff gegeben, so dass sie hier unterbleiben mag.

die Diffusion im Elektrolyten. Da dieselbe aber für mein Hauptproblem, die Klärung der Verschiedenheiten von verschiedenem Kathodenmaterial, nicht in Betracht kommen kann, habe ich sie in meine Rechnungen nicht aufgenommen, d. h. ich habe auch bei wechselnden Stromdichten die Konzentration der Wasserstoffionen in der Kathodengrenzschicht proportional der Konzentration in der Kathodenflüssigkeit oder also während eines Versuches als konstant angenommen.

Es ist nicht unmöglich, dass sich eine bessere Uebereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erzielen lässt, wenn die letztere unter Berücksichtigung der durch einwandfreie Versuche festzustellenden Diffusionskonstanten der verwendeten Säuren wiederholt wird. Es liegt aber nicht in meiner Absicht, diese Arbeit auszuführen.

Würzburg, 20. Januar 1906.

(Eingegangen: 22. Januar.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ÜBER DIE REDUKTION DES EISENOXYDULS UND DIE DREI KOHLENSTOFFARTEN.

R. Schenck und W. Heller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2132, 2139; A. Smits, Ebenda **38**, 4027 (1905). Die hier zu besprechenden Arbeiten laufen zuletzt auf die Erzeugung von Diamant hinaus und sind sowohl mit Rücksicht auf dieses Ziel an sich, wie auch methodisch und in ihrem wissenschaftlichen Zusammenhang von Belang.

In der ersten ihrer beiden Publikationen überlegen Schenck und Heller, dass der Umsatz nach der Gleichung:

$$Fe + 3\,CO \rightarrow FeO + 2\,C + CO_2 \qquad (1)$$

für jede Temperatur durch einen bestimmten Gesamtdruck begrenzt ist, so dass man dafür eine Tensionskurve bestimmen kann. Im p, t, x-Diagramm ergibt sich diese Kurve als Durchschneidung der Gleichgewichtsflächen für die beiden Reaktionen:

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \qquad (2)$$

$$Fe + CO_2 \rightarrow FeO + CO \qquad (3)$$

Da diese beiden Flächen durch Versuche von Boudouard [1]) und von Baur und Glaessner [2]) bekannt sind, so liesse sich, wie die letzteren Autoren gelegentlich auch ausführten [3]), die fragliche Tensionskurve durch Konstruktion wie durch Rechnung finden.

Indessen beansprucht die unmittelbare experimentelle Bestimmung derselben zur Kontrolle, beziehentlich Korrektur der erwähnten Arbeiten viel Interesse, da ja die Theorie des Eisenhochofens auf der Kenntnis beregter Gleichgewichtsflächen und ihrer Durchschneidungen beruht [4]). Weiterhin zeigen Schenck und Heller, wie die Tensionskurve der Reaktion (1), bei der drei feste Phasen mit dem Gase in Berührung sind, uns einen Einblick verschaffen kann in die Beständigkeit der drei Kohlenstoffarten.

Die Bestimmung der Kurve nehmen die Autoren teils so vor, dass sie Kohlenoxyd mit einem Ueberschuss von Eisen in einem Quarzrohr erhitzen und die Drucke bestimmen, die sich bei bestimmter Temperatur schliesslich einstellen, teils so, dass sie ein Gemenge von Eisenoxydul und Kohle im evakuierten Gefäss erhitzen und wieder den Enddruck ablesen.

Bei höheren Temperaturen (um 700°) läuft man bei diesem Verfahren allerdings Gefahr, dass sich kein Eisenoxydul bildet, bezw. schliesslich alles vorhandene zersetzt ist. Man würde dann nicht, wie die Verfasser wollten, einen Punkt der *Fe*, *FeO*, *C*-Kurve bestimmen, sondern würde auf irgend einem Punkte der *C*-Fläche anlangen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Fe*.

Die Gefahr, bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 600°) die Eisenphase zu verlieren, erscheint minder gross, da man ihr durch Verwendung eines ausreichenden Ueberschusses von Eisen begegnen kann.

Da sich die Verfasser darüber nicht näher ausdrücken, so muss man in dem Zusammenstimmen der Drucke, die einerseits mit Eisen, anderseits mit Eisenoxydul (beide Präparate kamen auf Bimsstein niedergeschlagen zur Verwendung) von ihnen erhalten wurden, die Gewähr dafür erblicken, dass die drei festen Phasen wirklich stets anwesend waren.

Den Ausfall des Vergleiches ihrer p, t-Kurve mit derjenigen, die sich aus der Kombination von Boudouards und Baur und Glaessners Versuchen ergeben, nennen die Verfasser befriedigend. Nun finden sie die zum Druck $P = 1$ Atm. gehörige Temperatur $T = 775^0$, die zum Druck $P = 1/4$ Atm. gehörige Temperatur $T = 675^0$, während nach Baur und Glaessner die bezüglichen Temperaturen 685^0 und 650^0 sein sollen. Ohne zu untersuchen, ob man dieses Ergebnis noch befriedigend nennen darf, sei nur hervorgehoben, dass nach Lage der Sache das Temperaturintervall für $P = 1/4$ Atm. und $P = 1$ Atm. doch nicht viel anders herauskommen dürfte, als von Baur und Glaessner berechnet, auch wenn deren Versuche, sowie

1) Ann. chim. phys. (7), **24**, 5.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 354 (1903).
3) S. 361 der zitierten Abhandlung.
4) Baur und Glaessner, Stahl und Eisen **1903**, Nr. 9; R. Schenk, Z. f. Elektroch. **10**, 397 (1904).

die Boudouardschen beträchtliche Fehler enthielten.

Man möchte daher zu der Ansicht neigen, dass die Angelegenheit in Betreff der genauen Lage der Fe, FeO, C-Kurve durch die vorliegenden Versuche kaum entscheidend gefördert sei. Die Verfasser gehen indes sofort weiter.

In einer folgenden Mitteilung stellen sie die Ueberlegung an, dass es entsprechend den drei Kohlenstoffarten für den Vorgang (2) drei verschiedene Gleichgewichtsflächen geben muss, und dass daher auch drei Fe, FeO, C-Kurven existieren, je nach der Natur der vorhandenen C-Phase.

Demgemäss bringen sie Zuckerkohle, Diamantstaub und Graphit mit Eisenoxydul (dargestellt durch Erhitzen von Ferrooxalat) zusammen, erhitzen im gasleeren Rohr und bestimmen die jeweils sich entwickelnden Drucke. Die unbeständige amorphe Kohle muss am meisten reduzieren und daher den höchsten Gleichgewichtsdruck entwickeln für gegebene Temperatur. Der beständige Graphit soll den niedrigsten Druck geben, und für Diamant, dessen Beständigkeit zwischen beiden liegt, wird erwartet, dass seine Fe, FeO, C-Kurve zwischen den beiden vorigen liegt. So findet es sich auch, und wir werden mit Interesse gewahr, sowohl dass der Diamant überhaupt in Reaktion getreten ist, als auch, wie bedeutend die Druckunterschiede ausfallen. Folgende Tabelle gibt davon ein Bild:

T	Amorphe Kohle	Diamant	Graphit
500	45	22	12
550	150	89	37
600	362	290	70
641	675	521	125

Die Zahlen bedeuten Drucke, gemessen in Millimeter Hg.

Am meisten überrascht es, dass die in den früheren Versuchen erhaltenen Drucke, deren Kohle durch Wirkung von Kohlenoxyd auf Eisen entstanden war, in die Graphitkurve hineinfallen, so dass die Verfasser den Schluss ziehen, dass die so erzeugte Kohle eben Graphit sei.

Was entsteht, wenn man das mit Diamant, Eisen und Eisenoxydul im Gleichgewicht befindliche Gas komprimiert? Eigentlich sollte sich Diamant bilden. Wenn das aber nicht geschieht, so hätte man eine Reaktion, deren Gleichgewicht sich zwar von unten, aber nicht von oben einstellt.

Da die Diamant- und die Zuckerkohlekurven in Bezug auf die Graphitkurve metastabil sind, so ist immer die spontane Entstehung von Graphit möglich. Sobald davon Spuren gebildet werden, müssten die hohen Drucke auf die niederen der Graphitkurve zurücksinken. Die Tatsache, dass den Autoren die Einstellung der hohen Gleichgewichtsdrucke mit Zuckerkohle und Diamant überhaupt gelungen ist, zeigt, dass die spontane Graphitbildung wenigstens eine Zeit lang ausbleibt.

Es bleibt im übrigen zu bedauern, dass Angaben fehlen über Umkehrbarkeit und Einstellungsgeschwindigkeit, und dass wir keine allzu sichere Bürgschaft dafür bekommen, dass auch stets die beiden mitbedingenden Eisenphasen zugegen waren.

Anschliessend an die Versuche von Schenck und Heller weist nun A. Smits auf eine Folgerung hin, die daraus in Bezug auf die relativen Werte der Dampfdrucke der Kohlenstoffarten gezogen werden kann.

Im p, t, x-Diagramm wird das Gleichgewicht für Fe, FeO nach (3) durch eine Cylinderfläche vorgestellt, während die Flächen für amorphe Kohle, Diamant und Graphit drei einander ungefähr gleichlaufende, **S**-förmig gekrümmte Blätter sind, welche die Cylinderfläche schief durchschneiden. Jede Isotherme auf letzterer entspricht einem gleichbleibenden Verhältnis $x = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$. Suchen wir nun die Schnittpunkte irgend einer Isotherme der Cylinderfläche mit den Kurven, welche von den Durchschnitten mit den drei C-Flächen auf ihr bestimmt werden, so werden uns dadurch drei Drucke P, P', P'' bezeichnet, bei denen das Verhältnis x dasselbe ist.

Nun haben wir für (2) die Massenwirkungskonstante:

$$K = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2} \cdot p_C}$$

oder

$$K \cdot p_C = x \cdot p_{CO},$$

wo p_C den Dampfdruck der vorhandenen Kohlenstoffart bedeutet. Nach Ersatz von p_{CO} durch $P \cdot \frac{x}{x+1}$ geht diese Gleichung über in

$$K \cdot p_C = P \cdot \frac{x^2}{x+1},$$

d. h. es ist P proportional p_C. Es verhalten sich also die Drucke P, P', P'', welche man bei der Temperatur t in Gegenwart von bez. amorpher Kohle, Diamant und Graphit neben Eisen und Eisenoxydul erhalten hat, so, wie die Dampfdrucke der drei Kohlenstoffarten. Beispielsweise würden bei 600° nach den Versuchen von Schenck und Heller die Dampfdrucke von amorpher Kohle, Diamant und Graphit sich verhalten wie 5,2 : 4,1 : 1.

Smits verspricht, dieses Ergebnis dadurch zu prüfen, dass er die Konstante der Reaktion (2) für die drei Kohlenstoffarten direkt zu bestimmen versucht. Vielleicht gewinnen wir auf diesem Wege das Vermögen, Diamant aus Kohlenoxyd zu machen.

Baur.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. of phys. Chem. 9 (März 05), 216—230. Wilder D. Bancroft. Future Developments in Physical Chemistry. Wir müssen uns begnügen, auf diesen sehr lesenswerten Aufsatz hinzuweisen. Er enthält manche interessante Bemerkung, wenn auch natürlich nicht jeder Leser in jeder Einzelheit mit dem Verf. übereinstimmen mag. — Nach Ansicht des Verf. liegt die zukünftige Entwicklung der physikalischen Chemie auf der Bildung einer Theorie der konzentrierten Lösungen, auf einen weiteren Ausbau der Phasenregel, auf der Anwendung des Theorems von Le Châtelier, auf einem systematischen theoretischen Ausbau der organischen Chemie und auf einer Theorie der Katalyse.
H. D.

Ib. 231—256. H. R. Carveth und W. R. Mott. Electrolytic Chromium I. Verff. beginnen hier mit einer systematischen Durcharbeitung der Elektrolyse von Chromlösungen mit besonderem Augenmerk auf die elektrolytische Chromabscheidung. Der vorliegende Teil beschäftigt sich mit der Elektrolyse von Chromverbindungen, die das Chrom als dreiwertiges Chrom enthalten. Die Gewinnung reinen Chroms ist wissenschaftlich von Interesse, im Hinblicke auf die Arbeiten von Hittorf, Ostwald, Luther und Bauer, die mit dem unreinen aluminothermisch gewonnenen Chrom gearbeitet haben. Reines Chrom ist ein hartes weisses Metall, kristallinisches hat das spez. Gew. 6,92 bei 20°. Der Schmelzpunkt liegt höher als der des Platins. Es lässt sich schwer feilen, aber leicht polieren. Das Elektrolytchrom lässt sich leichter ritzen als Nickel, aber weniger leicht als Silber, doch ist die Härte wahrscheinlich nicht unabhängig von der Gewinnungsmethode. Andere Metalle, wie *Au*, *Sn*, *Zn*, *Pb*, *Cu* und *Fe*, werden härter durch Legierung mit Chrom. Verff. besprechen nun die Arbeiten über die Passivität des Chroms. Sie selber fanden, dass es bei gewöhnlicher Natur elektronegativ ist gegen *Zn*, *Cd*, *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Ag* und *Hg*. Lösungen von $HgCl_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$ reduziert es beim Siedepunkt. Verff. besprechen jetzt ausführlich die bisher vorliegenden Arbeiten über die Chromabscheidung von Bunsen, Placet und Bonnet, Le Blanc u. s. w. und geben die von denselben erhaltenen Tabellen wieder. Besonders eingehend wird die Arbeit von Neumann und Glaser besprochen. Bei der Elektrolyse van Chromchlorid in wässeriger Lösung sind folgende Vorgänge zu beobachten:

1. Bildung von Chromsalz, 2. H_2-Entwicklung, 3. Niederschlag von metallischem Chrom, 4. Niederschlag eines Oxyds oder Hydroxyds; ausserdem sind als sekundäre Reaktionen noch in Betracht zu ziehen: Hydrolyse von Chromisalz unter Bildung von HCl und freier Base, Reaktionen zwischen Chromosalz und HCl unter Bildung von Chromichlorid und H_2. Absorption des Luftsauerstoffes durch $CrCl_2$, Wiederauflösung des niedergeschlagenen Metalls, welches sich in seinem aktivsten Zustande befindet, Diffusion der Anodenprodukte zur Kathode und Reaktion daselbst u. s. w. Diese Reaktionen werden beeinflusst durch die Konzentration des Chromisalzes (in mindestens zwei Modifikationen), des Chromosalzes (wahrscheinlich zwei Modifikationen), der basischen Salze und der freien Säure. Ferner ist zu berücksichtigen: Stromdichte, Temperatur, Löslichkeit der Elektrolysenprodukte, Diffusion der Anodenflüssigkeit und Geschwindigkeit der Reaktionen.

Verff. benutzten einen grossen Becher mit einer porösen Tonzelle, die als Diaphragma diente. Die äussere Kammer wurde mit verdünnter H_2SO_4 gefüllt (spez. Gew. 1,12), die Anode war ein *Pb*-Cylinder. Die Tonzelle war mit der Chromlösung gefüllt und enthielt einen *Cu*-Stab als Kathode. Die Temperatur wurde mit Hilfe einer wasserdurchflossenen Glasspirale auf gewünschter Höhe gehalten. Im allgemeinen wurde so lange elektrolysiert, bis im gleichzeitig eingeschalteten Voltameter 133 ccm H_2 entwickelt waren, entsprechend 1000 Coulombs. Dann wurde eine andere Elektrode eingesetzt, wieder ebenso lange elektrolysiert und so fort. Das Chrom wurde bei den ersten Versuchen gewogen, später dadurch bestimmt, dass es in Säure aufgelöst und die entwickelte H_2-Menge gemessen wurde. Es löst sich in HCl stets als Chromosalz. Als Chromosalz im Kathodenraum wurde Chlorid, Sulfat oder Oxalat benutzt. Um das rote unlösliche Chlorid aufzulösen, wurde es mit Wasser befeuchtet und in die Kathodenkammer gebracht. Mit einem *Pt*-Draht als Kathode wurde ein kurzer Strom hindurchgeschickt, der etwas Chromochlorid bildet, welches bekanntlich die Auflösung von Chromisalz katalytisch stark beschleunigt. Auch Zusatz eines kleinen Stückchens Chrom, eines Tropfens HCl und kurze Erwärmung beschleunigt die Auflösung. Die erhaltene Lösung enthielt 100 g *Cr* pro Liter. Zuerst wurde der Einfluss der Stromdichte studiert. Die am besten haftenden Niederschläge erhält man mit Dichten von 10 bis 14 Amp/qdcm, mit 40 bis 90 Amp. wurden die Niederschläge schlechter und bei 90 bis 200 Amp. so

Fig. 36.

kristallinisch, dass man sie mit einem Stückchen Papier abkratzen konnte. Lässt man die Kathode rotieren, so kann man die doppelte Stromdichte nehmen und der Niederschlag bleibt doch gut. Dies alles gilt für 20°, bei 45° wird der Niederschlag schlechter, die beste Konzentration ist je nach der Temperatur verschieden.

Die Frage ist nun, wovon kommt der hohe Temperatureinfluss und welchen Einfluss hat Anwesenheit von Chromochlorid? Zunächst wurde das Metall aus 100 g *Cr* enthaltender Chloridlösung gefällt und die Ausbeute alle 10 Minuten bestimmt. Das Resultat gibt die Kurve Fig. 36, d. h. zuerst ist die Ausbeute Null, steigt dann proportional der Zeit, bis zu einem Maximum und bleibt nunmehr konstant, und zwar, wie weitere Versuche zeigten, sehr lange Zeit, solange der Chromgehalt der Lösung nicht stark abnimmt. Die Ursache dieser Steigerung ist die Bildung von Chromosalz, das also auf den Niederschlag von günstiger Einwirkung ist. Die Anwesenheit des Chromosalzes wurde chemisch nachgewiesen. Nun wurde der Einfluss der Temperatur studiert. Die Lösung war wieder eine 100 g *Cr* enthaltende, Stromdichte 50 Amp.; die Versuche bei 50° ergaben unter solchen Bedingungen, wo bei 20° gute Resultate erhalten waren, sehr geringe Abscheidung. Erniedrigt man die Temperatur, so steigt die Ausbeute zunächst, hat ein Maximum bei 24° und nimmt dann wieder ab; z. B. war bei 16° die Ausbeute 27%, bei 24° 33%. Das beweist ebenfalls, dass das Chromochlorid nötig ist für die Abscheidung des Metalles, und dass die Temperaturerhöhung ungünstig wirkt auf eine erhöhte

Konzentration von Chromosalz. Um dies zu bestätigen, wurde Luft hindurchgeleitet, Fig. 37 zeigt den Erfolg. Man sieht, dass die Ausbeute infolge der Luft, die das Chromosalz oxydiert, abnimmt und beim Aufhören des Luftstromes wieder zunimmt. Dass eine lebhafte Reaktion zwischen der Lösung und der Luft stattfindet, zeigt sich dadurch, dass der Elektrolyt durch das Durchleiten der Luft wärmer wird. Luft ist aber nicht allein ein Zerstörer des Chromosalzes, sondern dasselbe entwickelt auch in Gegenwart von HCl Wasserstoff, eine Reaktion, die durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Dies gibt eine Erklärung für das Auftreten eines Maximums der „Ausbeute/Temperatur"-Kurven. Es stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen Chromo- und Chromisalz her und die Faktoren, die das Gleichgewicht beeinflussen, beeinflussen auch die Chromabscheidung. Dies ist wahrscheinlich der Grund, dass verschiedene Forscher so verschiedene Resultate errichten.

Nach Neumann soll die Aenderung der Anodenlösung einen grossen Einfluss haben. Verff. benutzten $KCl + KOH$, H_2SO_4, NH_4FeSO_4, $(NH_4)_2(COO)_2$, NH_3 u. s. w.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Lösung von der Dichte 1,12 genommen, während bisher die Chromlösung die Dichte 1,185 gehabt hatte. Es zeigte

Fig. 37.

sich ein erheblicher Einfluss der Natur der Anodenlösung. Gleichzeitig ergaben sämtliche Versuchsreihen, dass mit der Zeit die Ausbeute erst steigt, ein Maximum erlebt, und dann wieder abnimmt. Dieses Maximum tritt auch auf, wenn die Dichte der Kathodenlösung 1,260 ist. Die beste Ausbeute, nämlich etwa 50 %, erhielten Verff. bei etwa 50° und mit NH_3 als Anodenlösung.

Die Diffusion von der Anodenlösung her ist von erheblichem Einfluss, insofern sie Einfluss auf das Chromo-Chromigleichgewicht hat.

Nun wurden in gleicher Weise Versuche gemacht, wenn die Kathodenlösung Chromisulfat war. Dies Salz ist stark basisch, mit einem Ueberschuss von 14 % Chromoxyd. Es wurde eine Lösung vom spez. Gew. 1,4 gemacht, aus der aber ein Salz auskristallisierte, wodurch das spez. Gew. auf 1,398 fiel. Die Lösung enthielt dann 127 g Cr pro Liter. Eine Lösung vom spez. Gew. 1,250 enthielt 83 g, eine solche von 1,172 enthielt 59 g und eine Lösung von 1,087 enthielt 29,5 g Cl pro Liter.

Eine Lösung von 29,5 g pro Liter gab, wenn die Anodenflüssigkeit eine H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,12 war, nur Spuren von Metall.

Bei einer Lösung von der Dichte 1,142 wurden Temperatur und Stromdichte variiert und Verff. erhielten folgende Ausbeute (siehe folgende Tabelle).

Man sieht, dass bei 31° und 130 Amp/qdcm eine erhebliche Ausbeute von über 70 % eintritt. Die Zeitkurve der Ausbeute ist ebenso wie beim Chlorid, indem die Ausbeute zuerst wächst, dann ein Zeit lang

Stromdichte	Temperatur	Ausbeute in Prozent
55	25	21,0
55	31	28,5
47	27	24,0
33	27	21,0
33	24	24,0
17	20	15,0
19	18	19,5
35	21	25,5
50	24	39,0
67	29	51,0
67	29	64,5
130	31	70,5
67	26	51,0
67	26	57,0
67	25	51,0
36	25	46,5
36	25	48,0
36	20	43,5
36	20	48,0

konstant bleibt, um schliesslich wieder abzunehmen, doch tritt bei den konzentrierten Lösungen die Abnahme natürlich sehr spät ein, da sie von der Erschöpfung der Lösung herrührt. Die elektrolysierte Lösung entwickelt beim Stehen Wasserstoff, was darauf zurückzuführen ist, dass während der Elektrolyse Reduktion eintrat. Verff. bestimmten die im Kathodenraum entstehende H_2-Menge und verglichen sie mit dem im Voltameter abgeschiedenen H_2 unter Berücksichtigung des ausgeschiedenen Metalles. Sie konnten eine erhebliche Reduktion konstatieren.

Eine sehr interessante Tatsache ist, dass Ueberschichtung der Lösung mit Toluol oder Petroläther, um die Luft fernzuhalten, die Metallausbeute auf Null herabdrückt. Rotierende Elektroden geben bessere Niederschläge, aber eine weniger gute Ausbeute. Aus den Schlüssen der Verff. sei noch folgendes bemerkt: 1. Die Anwesenheit von Chromosalz ist eine conditio sine qua non für die Metallabscheidung. Die Temperatur hat einen entschiedenen Einfluss, im Gegensatz zu der Behauptung Neumanns; für jeden besonderen Versuch scheint es eine Temperatur zu geben, bei welcher der Ausbeuteverlust, verursacht durch die Zersetzung des Chromosalzes, gerade aufgehoben wird durch Wachsen der Ausbeute, verursacht durch andere Faktoren. Z. B. wurde gefunden, dass beim Sulfat, nachdem einige Zeit elektrolysiert war, die Temperaturerhöhung die Ausbeute erhöhte. Dasselbe ist der Fall, wenn die Stromdichte erniedrigt wird. Je konzentrierter die Lösung ist, desto höher liegt die günstige Temperatur. 3. Die Natur der Anodenlösung ist von Einfluss, wahrscheinlich infolge der Diffusion. 4. Wie oben bemerkt, hat jeder Faktor, der das Gleichgewicht zwischen Chromi und Chromo beeinflusst, eine Wirkung, z. B. Temperatur, Acidität, Konzentration, Gegenwart von Katalysatoren wie Toluol und Petroläther. 5. In diesen wie in allen anderen analogen Fällen muss man Lösungen wählen, in denen das Metall seine kleinste Valenz zeigt, um eine gute Ausbeute der Metallabscheidung zu erhalten. Der Niederschlag ist stets schlecht, wenn die Stromausbeute kleiner als 5 % ist. Ein saures Bad gibt einen härteren, festeren Niederschlag, aber kleinere Ausbeute. (Cornell University.) (Forts. folgt). H. D.

Ib. 257—259. L. Kahlenberg und H. Schlundt. On the Liberation of Hydrogen during the Action of Sodium on Mercury. Löst man metallisches Na in Hg, so findet eine beträchtliche H_2-Entwicklung statt; das H_2 ist die Ursache der bei der Amalgambildung häufig auftretenden Explosionserscheinungen. Es entwickelt sich per Gramm Na

3,24 qcm H_2, d. h. das Na gibt mehr als das Dreifache seines Volumens an Wasserstoff ab. Das Gas scheint reiner Wasserstoff zu sein, denn es gibt nur das Spektrum desselben. Verff. glauben, dass gewöhnliches Na stets Natriumhydrid enthält. Nach Lockyer soll sorgfältig destilliertes Na das 20fache seines Volumens an Wasserstoff abgeben, wenn es eine Zeit lang im Vakuum behandelt wird. Danach würde nur ein verhältnismässig kleiner Teil, etwa ein Sechstel, des Wasserstoffes bei der Amalgambildung abgegeben werden. Die Sache ist einer weiteren Untersuchung wert. (University of Wisconsin.) H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 1. Februar 1906:

12m. B. 40530. Verfahren zur Trennung der Beryllerde von Tonerde und event. Eisen. F. Bran und G. van Oordt, Mannheim. 15. 7. 05.

12o. C. 13322. Verfahren zur Herstellung von Antimondoppellaktat mittels Calciumlactat. Chemische Werke Schuster & Wilhelmy, Akt.-Ges., Görlitz. 20. 1. 05.

12o. C. 13656. Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 26. 5. 05.

12o. F. 19861. Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21. 2. 05.

12p. F. 19754. Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten Chinolinderivaten der Antrachinonreihe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30. 1. 05.

21b. Sch. 23846. Positive Polelektrode für elektrische Sammler, die gemäss Patent 154224 aus trichterförmigen, übereinandergeschichteten, an einem zentralen Bleikern befestigten und in radialer Richtung eingeschnittenen Metall-Lamellen gebildet ist; Zus. z. Pat. 154224. M. Schneider, Dresden-Radebeul. 20. 5. 05.

21h. B. 37951. Kühlvorrichtung für die Elektrodenfassungen elektrischer Oefen. J. F. Bourgeois, Genf. 25. 8. 04.

22f. St. 8776. Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink; Zus. z. Pat. 167172. W. de Stucklé, Dieuze, Els.-Lothr. 22. 3. 04.

Vom 5. Februar 1906:

12i. B. 39635. Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1. 4. 05.

12o. C. 13146. Verfahren zur Darstellung von *p*-Nitroso-*p*-acetylaminodiphenylamin und dessen *o*-Sulfosäure. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt am Main. 14. 11. 04.

21b. F. 18735. Verfahren zur Verringerung des inneren Widerstandes der positiven Polelektrode elektrischer Sammler, die aus in eine nicht leitende Hülle lose eingefüllten Massekörnern gebildet wird. Fabre und Schmidt, Paris. 7. 4. 04.

21h. B. 37437. Verfahren zum Betrieb elektrischer Heizvorrichtungen mit kleinstückiger kohlehaltiger Widerstandsmasse. J. I. Bronn, Wilmersdorf bei Berlin. 16. 6. 04.

40a. Z. 4634. Verfahren zur Fällung von magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlösungen mittels Aetzkalk. Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 2. 9. 05.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Vom 1. Februar 1906:

22f. S. 17521. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleiweiss. 23. 6. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 5. Februar 1906:

12k. 169032. Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Holzkohle. H. C. Woltereck, London. 19. 10. 04.

12n. 169193. Verfahren zur Wiedergewinnung der in den Abwässern von Seidenfärbereien enthaltenen Zinnverbindungen. R. Schmitz, Basel. 31. 3. 04.

12o. 169186. Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. 9. 7. 03.

21c. 168990. Elektrischer aus Kohlenstäben bestehender Regelungswiderstand. V. C. Lier, Kopenhagen. 16. 5. 05.

21f. 169043. Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden durch Schmelzen von Magnesia, Siliciumdioxyd, Kalk, Aluminiumoxyd und dergl. G. Michaud, Paris, und E. Delasson, Montreuil-sous-Bois. 29. 12. 04.

21h. 169201. Elektrischer Schmelzofen, bei welchem die ungleichpoligen Elektroden in verschiedenen Räumen angeordnet sind, die unten durch einen Kanal in Verbindung stehen. C. A. Keller, Paris. 7. 11. 03.

40a. 169138. Verfahren der Zugutemachung von zinkhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen; Z. z. Pat. 165455. Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 24. 5. 05.

40c. 169208. Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen. G. Gin, Paris. 2. 8. 02.

46c. 169059. Zylinder für Explosionskraftmaschinen oder dergl. mit einem auf elektrolytischem Wege hergestellten kupfernen Kühlmantel. A. F. Bosquet, Paris. 29. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00, die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 10. 2. 04 anerkannt.)

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Oesterreich.

Einspruchsfrist bis 1. März 1906.

Kl. 21d. A. Wolf jun. & Co., Frankfurt a. M. Thermoelektrischer Ofen. Ein innen heizbarer Hohlkörper ist aussen mit einer nicht leitenden Schicht bedeckt, an welcher die Thermoelemente derart befestigt sind, dass die Wärmezuleitung durch Heizbleche erfolgt, die auf der isolierenden Schicht flach aufgepresst sind und in Bruchteilen des eigenen leitenden Querschnittes je mit den zu erwärmenden Stellen des zugehörigen Thermoelementes in geeigneter Verbindung stehen.

Kl. 40b. W. Kauffmann, Köln. Einrichtung zur Verhütung von Flugstaubbildung bei Röstöfen mit übereinander liegenden Herden. a) Auf den Rührarmen sind entsprechend den Durchtrittsöffnungen abwechselnd am Umfang und in der Mitte des Ofens Scheidewände angeordnet; b) in der Ofenwandung sind ausser den Gasdurchgängen nur für den Durchtritt des Erzes bestimmte Kanäle vorgesehen, während in der Mitte des Ofens in einer die mittlere Oeffnung des oberen Herdes abschliessenden und mit der Rührwelle umlaufenden Platte Rohre angeordnet sind.

Kl. 75. J. A. Reich, Krasna (Böhmen). Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien oder kohlensauren Alkalien. Um die Kesselflusssäure aus den bei der Umsetzung von Kieselflusssäure mit Aetzkalk, beispielsweise kohlensaurem Kalk behufs Darstellung von Alkali, bezw. kohlensaurem Alkali sich ergebenden Rückständen mittels einer Säure vollständig wiedergewinnen zu können, werden diese Rückstände vor ihrer Behandlung mit der Säure noch mit so viel Aetzkalk, bezw. kohlensaurem Kalk gekocht, als zur völligen Umsetzung des Kieselfluoralkalis, bezw. zur völligen Absättigung des darin enthaltenen Siliciums und Fluors erforderlich war, d. h. im allgemeinen mit so viel Kalk, bezw. kohlensaurem Kalk, dass noch gut auswaschbare Niederschläge erhalten werden.

Kl. 75. F. Oettel, Radebeul b. Dresden. Elektrodenkonstruktion. Bei einer aus Kohle mit umgelegter Platin-, bezw. Platiniridiumfolie bestehenden Elektrode, bei welcher die Kohle zur Stromzuleitung und das Platin als Arbeitsfläche dient, wird die stromleitende Verbindung beider Teile durch Festklemmen mittels widerstandsfähiger, nicht leitender Presskörper von keilförmiger, konischer oder ähnlicher Form bewirkt, die in entsprechend geformte Vertiefungen des Kohlekerns hineinpassen.

Patenterteilungen.

Kl. 12. Pat. Nr. 23098. Verfahren zur Herstellung von aus Siliciumcarbid oder Borcarbid bestehenden Formstücken. Friedrich Bolling, Frankfurt a. M.

Kl. 12. Pat. Nr. 23235. Verfahren zur Herstellung glasiger, arseniger Säure. Lorenz Souheur, Bobrek (Oberschles.).

Kl. 12. Pat. Nr. 23099. Einrichtung zum Trocknen und Reinigen von Luft. Hilaire de Chardonnet, Paris.

A. v. BAEYERS 70. GEBURTSTAG.

Wie bekannt, feierte der berühmte Organiker Geh. Rat Prof. Dr. von Baeyer im vergangenen September das Fest seines 70. Geburtstages.

Die eben geschehene Veröffentlichung der bei diesem Fest gehaltenen Reden gibt uns willkommenen Anlass, auf die seiner Zeit nur kurz erwähnte Feier zurückzukommen. Insbesondere verdient die prächtige Rede des inzwischen mit dem Nobelpreis gekrönten Jubilars allgemeine Beachtung.

Wir lassen die Teile allgemeinen Inhalts hier folgen:

„Man wird sich bei späteren Betrachtungen vielleicht über manches wundern in Bezug auf die Gestaltung der einzelnen Schulen, am meisten vielleicht darüber, dass Kekule keine grosse Schule gemacht hat. Kekule fand ein grosses Material vor und stand auf den Schultern der berühmten französischen und englischen Meister. Das, was er getan hat, war zum grossen Teil eine kritische Sichtung des Materials, die von Williamson, Dumas, Laurent und Gerhard vorbereitet, aber erst von Kekule durch den Gedanken von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes zu Ende geführt worden ist, es zeigte sich da eine ähnlich rapide Entwicklung wie bei der Gründung der physikalischen Chemie vor 20 Jahren, die Professor H. Erdmann sehr treffend mit einer Episode aus der Geschichte der Goldgewinnung in Transvaal verglichen hat. Jahrzehnte lang waren dort Erze gepocht und durch Amalgamation verarbeitet wurden. Dabei häufte sich eine Masse von Tailings an, die man nicht weiter aufzuarbeiten vermochte, bis die Cyanidmethode gefunden wurde, die die Gewinnung reicher Schätze aus jenen Tailings gestattete. Als diese aber aufgearbeitet waren, hörte der schnelle Gewinn auf, und die Goldproduktion nahm wieder den früheren langsamen Gang an. So ist es mit der physikalischen Chemie, und so ist es auch mit der Chemie zu Kekules Zeit gegangen. Den Tailings entsprechen die Arbeiten vergangener Generationen, welche Kekule vorfand; als diese erschöpft waren, nahm das Tempo des Fortschrittes wieder den langsamen Gang früherer Zeiten an.

„Kekule interessierte sich nicht für die Körper selbst, sondern nur dafür, ob seine Ansicht mit dem Verhalten des Körpers übereinstimmte, und probierte das. Wenn es ging, dann war es gut; wenn es nicht ging, wurde es verworfen.

„Wenn man nun den Einfluss einer solchen Arbeitskraft auf die Schüler betrachtet, so zeigt es sich, dass man diese Art zu arbeiten auf den Schüler nicht übertragen kann. Denn zunächst hat der Schüler keine eigenen Ideen. Er konnte wohl sehen, ob die Ideen von Kekule passten auf die Erscheinungen, aber er konnte nicht sehen, ob seine eigenen Ideen mit den Erscheinungen übereinstimmen, weil er keine hatte. Der Anfänger kann ja nicht von vornherein geistreiche Ideen haben, und aus dem Grunde — und das wiederholt sich immer in der Wissenschaft — werden die Wellen einer solchen Bewegung, welche anfangs stark schlagen, allmählich verflauen.

„In diese Periode, mitten in die volle Blüte, wurde ich hineinversetzt durch mein Alter, und ich habe auch in dem kurzen Lebensabriss geschildert, weshalb ich nicht weiter in dieser Richtung gearbeitet habe. Ich habe da gesagt, dass ich es unterlassen habe, weil es mir überflüssig schien, Kekulesche Gedanken weiter zu verfolgen; das könnte Kekule am besten. Und mir fiel nun das zu, was dem Bergmann zufällt. Ich fand, dass es meine Aufgabe wäre, der Natur wieder näher zu treten und die Dinge selber anzusehen, wie sie aussehen. Das war meiner ganzen Naturanlage entsprechend; das interessierte mich und darin liegt auch kein besonderes Verdienst, wenn man das tut, was einem Spass macht. Wenn man nun die weitere Entwicklung verfolgt, so sieht man, dass ich diesem im grossen ganzen im Leben immer treu geblieben bin, und dass ich in

der Regel nicht einen Versuch angestellt habe, um zu sehen, ob ich recht hatte, sondern weil der Körper und das Verhalten der Körper an und für sich mich interessierte. Daher rührt auch die Gleichgültigkeit gegen eine bestimmte Theorie. Für jemand, der, ich will sagen, aus der Kekuleschen Schule kommt, ist der eingebrachte Gedanke die Hauptsache, der will sehen, ob die Ideen, welche er sich gemacht hat, richtig sind. Ich fuhr dagegen gewissermaassen in einer schönen Gegend durch die Substanzen spazieren und erfreute mich an dem Anblick. Und das sah mal so und morgen vielleicht sah es anders aus. Also, warum sollte man da so eigensinnig auf einem bestimmten Standpunkte bleiben?"

Für unseren Leserkreis wird von besonderem Interesse die Ansicht sein, die der grosse Chemiker über unsere physikalische Chemie ausspricht, und zwar im Anschlusse an einen Vergleich von Erdmann! Wir können allerdings unsere Ueberzeugung nicht unterdrücken, dass der gezogene Vergleich nicht zutrifft; denn wenn wir uns Baeyer anschliessen in der Ansicht, dass ein Theoretiker, wie er an dem Beispiel Kekules ausführt, keine grosse Schule zu bilden vermag, so beweist die grosse Anhängerschaft, die sich die physikalische Chemie unter der jungen Generation errungen hat und bis jetzt dauernd erhält, ebenso sehr wie die Arbeiten der physikalisch-chemischen Schulen, dass diese Wissenschaft nicht nur eine theoretische Episode darstellt. Sie stellt vielmehr, um ein anderes Gleichnis zu gebrauchen, eine grosse Anzahl neuer Hilfsmittel den Chemikern zur Verfügung, um Probleme zu lösen, zu deren Bewältigung die früheren Hilfsmittel nicht ausreichten. Es handelt sich also nicht bloss um die Aufarbeitung von Tailings, sondern um die Goldgewinnung auch aus so schwierigem Gestein, an dem die früheren Generationen vorüber gehen mussten, da sie kein ausreichendes Handwerkszeug besassen.

Der Ansicht, als wenn sich die physikalische Chemie lediglich für Theorieen interessierte und nicht ebenso danach strebte, rein chemische Probleme mit dem erweiterten modernen Rüstzeug der Theorie zu lösen, begegnet man so häufig in den Kreisen der Organiker — vielleicht weil für deren Forschungsgebiet die modernen Theorieen einstweilen keine so durchgreifenden Erfolge gebracht haben —, dass es vielleicht erlaubt ist, bei dieser Gelegenheit einmal auszusprechen, wie wenig berechtigt sie ist, und dass es sich bei der physikalischen Chemie nicht um ein abseits von dem grossen Wege chemischer Interessen gelegenes Spezialgebiet handelt. Fast alle neueren Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie legen in unserem Sinne ein beredtes Zeugnis ab. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Gelegentlich der Feier des 25 jährigen Bestehens der Bergbau-Abteilung wurde der Generaldirektor der Vereinigungsgesellschaft für Steinkohlenbau Klemme-Duisburg zum Dr. ing. h. c. ernannt.

Berlin (Deutsche chemische Gesellschaft). Prof. Dr. E. Fischer wurde zum Vorsitzenden der Gesellschaft gewählt. — (Technische Hochschule.) Dr. Hilpert habilitierte sich für Elektrotechnik, Dr. Fuchs für Mathematik.

Chapel Hill. An der University of North Carolina wird ein neues chemisches Institut errichtet.

Dorpat. Der Privatdozent Mag. chem. A. Bogojawlensky ist seiner politischen Ueberzeugung wegen verhaftet worden.

Dublin. Der Mathematiker Professor Joly starb im Alter von 42 Jahren.

Göttingen. Geheimrat Prof. Dr. D. Hilbert erhielt von der Carolo-Leopoldina in Halle die Cothenius-Medaille.

Moskau. Der Vertreter der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Kommerzienrat Simon, erschoss sich infolge der Aufregung über die Revolutionsvorgänge.

München. Dr. Hartogs habilitierte sich für Mathematik.

Schweden. Auf seinem Gut bei Ryssby starb der berühmte Agrikulturchemiker Prof. Dr. Alexander Müller im Alter von 78 Jahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 2. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1050. Spitalsky, Eugen, Heidelberg, Schiffgasse 4; durch G. Bredig.
„ 1051. Lee, Harry, Dipl.-Ing., Dresden-A., Stephanienstrasse 6; durch F. Foerster.
„ 1052. Beyer, Arthur, Dipl-Ing., Dresden-A., Lindenau-Strasse 21; durch F. Foerster.

Adressenänderungen.

Nr. 18. Voit, jetzt: München, Hess-Strasse 14, III.
„ 25. Frölich, jetzt: Berlin W. 15, Fasanenstr. 48.
„ 190. Pfanhauser, jetzt: Dr.
Nr. 218. Elektrizitäts-A.-G. vorm. W. Lahmeyer, jetzt: Felten & Guilleaume Lahmeyer-Werke A.-G., Frankfurt a. M.
„ 315. Byk, jetzt: Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin NW. 6, Luisenstrasse 35.
„ 490. Frank, jetzt: Berlin NW. 7, Dorotheenstr. 32.
„ 510. v. Wirkner, jetzt: Direktor, Gelsenkirchen, Kaiserstrasse 53.
„ 517. Herz, jetzt: Berlin W., Kanonierstrasse 29/30.
„ 569. Menzel, jetzt: „Barybino", Eisenbahnstation der Rjasan-Uralbahn, Landgut „Borisofka".
„ 594. Heller, jetzt: Berlin W., Augsburger Strasse 20, III.
„ 677. Brochet, jetzt: Paris, 30 Avenue de Gobelins.
„ 725. Taussig, jetzt: Brescia, Italien.
„ 867. Hahn, jetzt: Baumschulenweg bei Berlin, Behringstrasse 24.
„ 1012. Bültemann, jetzt: Dr., Direktor der Rhadoonitwerke, G. m. b H., Dohna bei Dresden.
„ 1014. Werner, jetzt: Dr., Berlin W., Kurfürstenstr. 44.
„ 1017. Tubandt, jetzt: Halle a. S., Kronprinzenstrasse 39.
„ 1026. Pohl, jetzt: Eger i. B., Ringstrasse 18.
„ 1043. Sand, jetzt: München, Chemisches Staatslaboratorium, Arcisstrasse 1.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 23. Februar 1906. Nr. 8. (S. 129—140.)

NOTIZ ÜBER DIE BILDUNG VON WASSERSTOFFPEROXYD UND ANDERER VERBINDUNGEN MITTELS DER TESLA-ENTLADUNG.

Von *Alex. Findlay.*

In seiner unlängst veröffentlichten sehr interessanten Abhandlung (Z. f. Elektroch. 11, 710 [1905]) über die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in der Hitze bemerkt unter anderem Herr Professor Nernst: „Man erhält sogar kein Wasserstoffperoxyd, wenn elektrische Funken durch ein Gemenge von Wasserdampf und Sauerstoff hindurchschlagen; offenbar zerfällt es auch in diesem Falle praktisch vollständig beim Abkühlen."

Im Anschluss hieran möchte ich bemerken, dass ich schon vor mehreren Jahren (1902) im Laboratorium des University College, London eine Anzahl Versuche über die Bildung verschiedener Verbindungen, darunter auch Wasserstoffperoxyd, mittels der Tesla-Entladung angestellt habe. Diese Versuche waren eben erst im Anfangsstadium, als ich sie aus äusseren Gründen abbrechen musste, und ich habe noch nicht die Gelegenheit gehabt, wieder an sie heranzutreten. In Anbetracht aber der Wichtigkeit des Zieles, welches jene Versuche verfolgten, mögen die erhaltenen Resultate, wenn auch mit einigem Vorbehalt, hier kurz gegeben werden.

1. Bildung von Wasserstoffperoxyd. Die Versuche wurden in verschiedener Weise sowohl mit Wasserdampf (aus kochendem Wasser), als auch mit zerstäubtem Wasser angestellt, und obwohl ich nicht immer die Bildung von Wasserstoffperoxyd durch die Titansäurereaktion habe nachweisen können, so habe ich das doch in mehreren Fällen tun können. Die Anordnung des Apparates war auch eine ziemlich verschiedene; beistehende Fig. 38 gibt eine dieser Anordnungen wieder. Ein Luftstrom trat durch A, ein Dampfstrom (aus einer Kochflasche) durch B in das weitere Rohr ein. Die Entladung fand zwischen dem das Rohr umwickelnden Stanniolblech D und dem mit Kupfersulfatlösung gefüllten Rohr E statt. Der Dampf kondensierte sich im unteren Teile des Rohres und wurde in einer unter dem Rohre C stehenden Flasche gesammelt. In einem Falle dauerte der Versuch etwa eine Viertelstunde, und die Menge des kondensierten Dampfes betrug etwa 10 bis 12 ccm. Mit Titansäure gab diese Flüssigkeit eine deutliche Gelbfärbung. Daraus geht also hervor, dass, wenn auch kein Wasserstoffperoxyd erhalten werden kann, wenn elektrische Funken durch ein Gemenge von Wasserdampf und Sauerstoff hindurchschlagen, so bildet sich doch diese Verbindung unter dem Einfluss der Teslaschen Büschelentladung.

Luft A B E D C Wasserdampf

Fig. 38.

2. Ausser dem Wasserstoffperoxyd glaube ich auch die Bildung von anderen Verbindungen unter dem Einfluss der Tesla-Entladung nachgewiesen zu haben, und zwar die Bildung von Salpetersäure aus einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff; von Schwefeltrioxyd aus einem Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff; von Ammoniak aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff, und von Hydrazin aus einem Gemisch von Ammoniak und Stickstoff.

Chemical Department, University of Birmingham.

(Eingegangen: 3. Februar.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Rendic. R. Acc. d. Lincei [5] **14** (2. Semester 1905), 3. Battelli und Stefanini. Sulla natura della pressione osmotica (Ueber das Wesen des osmotischen Druckes). Die Erklärung des osmotischen Druckes nach der van't Hoff-Arrheniusschen Theorie der Lösungen findet vielfach Widerspruch.

So z. B. findet Traube (Phil. Mag. [6] **8**, 704 [1904]) die Schlussfolgerung, dass der osmotische Druck auf die Differenz der Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten zurückzuführen ist und dass diese Differenz die Richtung und die Geschwindigkeit der Osmose bestimmt, welche zwischen den betreffenden Flüssigkeiten stattfindet. Jäger (Wien. Ber. **100** [1891]) hat den Satz ausgesprochen, dass der osmotische Druck der Differenz zwischen den Oberflächenspannungen des reinen Lösungsmittels und der Lösung proportional ist, und Moore (Phil. Mag. [5] 38—279 [1894]) war zum Schluss gekommen, dass der Uebergang der Flüssigkeiten durch eine Scheidewand von der Flüssigkeit von niedrigeren zu derjenigen von höheren Oberflächenspannung erfolgen muss. Gegen diese Folgerung, welche auch von Traube angenommen wurde, sprachen nun einige von Monti (N. Cim. [4] **5**, 186 [1897]) an wässerigen Salycinlösungen, sowie an Aethylalkohol und Wasser beobachteten osmotischen Vorgänge. Um diese Widersprüche zu beseitigen und die von ihnen für richtig gehaltene Auffassung des osmotischen Druckes als Folge der Oberflächenspannungsdifferenz mit den bekannten Tatsachen in Einklang zu bringen, haben die Verff. den Begriff von Traube dahin abgeändert, dass der Durchgang der Flüssigkeit durch die Membran in dem Sinne erfolgen soll, wie er in den einzelnen Fällen am besten geeignet ist, die Oberflächenspannungen der durch die Membran getrennten Flüssigkeiten auszugleichen. Verff. weisen darauf hin, dass durch diese Auffassung sowohl die von Monti und von ihnen beobachteten anomalen, als auch die normalen osmotischen Erscheinungen erklärt werden. Verff. betonen, dass ihre Auffassung zu der Schlussfolgerung führt, dass der osmotische Druck nicht von dem Anprallen der gelösten Moleküle, sondern von der Differenz der Oberflächenspannung verursacht wird. Demgemäss müssen Lösungen von gleicher Oberflächenspannung im osmotischen Gleichgewicht sich befinden, auch wenn dieselben nicht äquimolekular sind. Diese Folgerung, welche nach den Verff. zu der van't Hoff-Arrheniusschen Theorie der Lösungen im offenen Widerspruch steht, suchten die Verff. experimentell zu bestätigen. Sie fanden nämlich mit Hilfe eines Nickelferrocyanür-Osmometers, dass diese Verhältnisse sich im Falle einer fünfprozentigen $NaCl$- und einer 5,156 prozentigen $CuSO_4$-Lösung verwirklichen. Auch Zucker- und Mannitlösungen von gleicher Oberflächenspannung waren im osmotischen Gleichgewicht trotz ihrer verschiedenen molekularen Konzentration. Diese Auffassung des osmotischen Druckes findet nach den Verff. eine Stütze in den Zweifeln, die gegen die van't Hoff-Arrheniussche Theorie der Lösungen von Kahlenberg, Weinstein, Quincke u. s. w. erhoben wurden.

Ob eine solche Schlussfolgerung gerechtfertigt ist, scheint doch fraglich. Vielmehr könnte man aus diesen Tatsachen den Schluss ziehen, dass die mit Hilfe des Osmometers ausgeführten Messungen in einigen Fällen kein richtiges Maass für die Zahl der gelösten Moleküle liefern. Die von den Verff. selbst erwähnte Unmöglichkeit, eine vollständig halbdurchlässige Wand darzustellen, das Auftreten von Kapillaritätsphänomen und andere Erscheinungen liefern die Erklärung der experimentellen Ergebnisse, bei denen die vereinfachte, schematische Vorstellung der Wirkungsweise des Osmometers, welche von van't Hoff angegeben wurde, nicht anwendbar ist. Dadurch wird aber die Gültigkeit der Theorie der Lösungen, deren Schlussfolgerungen durch eine ganze Reihe von verschiedenartigen Erscheinungen experimentell glänzend bestätigt worden sind, nicht berührt.

A. Chilesotti.

Ib. 43—44. Padoa. Osservazioni sulla pretesa radioattivita dell'acqua ossigenata (Beobachtungen über die angebliche Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds). Verf. sucht die Frage zu entscheiden, ob die von Graetz (Centralblatt 1561 [1904], 1071 [1905]) beobachtete Einwirkung des H_2O_2 auf photographische Platten als Strahlungserscheinung, wie dieser Verf. meinte, oder als Einwirkung der entwickelten H_2O_2-Dämpfe, der Annahme von Precht und Otsuki (Centralblatt 653 bis 1523 [1905]; Z. f. Elektroch. **11**, 657—658 [1905]) entsprechend, aufgefasst werden muss. Versuche über die geradlinige Fortpflanzung der vermuteten Strahlung gaben negative Resultate. Zwei photographische Platten, welche vor den Mündungen zweier Glasröhren exponiert wurden, von denen die eine gerade, die andere zweimal gebogen war, und die in H_2O_2 enthaltenden Kugeln endeten, wurden gleich stark beeinflusst. Gestützt wird dieser Befund durch die Beobachtung, dass eine Scheibe aus Filtrierpapier, welche zwischen das H_2O_2 und die photographische Platte gelegt wurde, die photographische Wirkung des H_2O_2 vernichtet, wenn die Scheibe mit Substanzen, wie Platinschwarz oder MnO_2, welche das H_2O_2 zu zersetzen vermögen, überstrichen war. Dadurch werden die Schlussfolgerungen von Precht und Otsuki bestätigt; es wird ausserdem die Hypothese ausgeschlossen, dass diese Wirkung dem entwickelten aktiven Sauerstoff zugeschrieben werden könne.

A. Chilesotti.

Ib. 70—76. R. Nasini, F. Anderlini und M. G. Levi. Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contumta (Ueber die Radioaktivität der borführenden toskanischen Soffionen und über die Menge der in denselben enthaltenen Emanation). In dieser vorläufigen Mitteilung besprechen die Verff. den Zweck und die wichtigsten Resultate einer Reihe von Versuchen, welche sie seit dem Oktober 1904 über die Radioaktivität der toskanischen Soffionen angestellt haben.

Die Radioaktivität der Gase, welche aus den Soffionen von Lardarello entwickelt werden, wurde bereits von Nasini (Rendic. R. Acc. d. Lincei [1. Semester 1904] 217) beobachtet. Diese Tatsache, sowie die Beziehungen zwischen Radium und Helium, welches letztere Element in beträchtlichen Mengen in den toskanischen Gasemanationen von Nasini unter Mitwirkung von Anderlini und Salvadori (Rendic. R. Acc. d. Lincei [5] **2**, 375 und **5**, 25) nachgewiesen wurde, haben die Verff. zu dem ausführlicheren Studium der Radioaktivität dieser Gase in der Hoffnung geführt, dass es ihnen möglich werde, die reine radioaktive Emanation zu erhalten. Zu diesem Zweck sind diese Gase von sämtlichen von den Verff. auf Radioaktivität untersuchten Gasen die am besten geeigneten, obwohl die Gase der Thermalquellen von Abano eine etwa fünfmal grössere Aktivität als die toskanischen zeigen. Die Bestimmung der Radioaktivität wurde mit Hilfe von Elster und Geitelschen Elektroskopen ausgeführt und ihr Grad durch den Spannungsverlust pro Stunde in Volt ausgedrückt.

Es hat sich zuerst ergeben, dass die Gase der verschiedenen Soffionen auch verschiedene Radioaktivität besitzen, deren Grad bei Anwendung eines Elektroskopes von 9300 ccm Inhalt einem Voltabfall pro Stunde von 500 bis 20000 entspricht. Verff. konnten keine Beziehung zwischen dem Grad der Radioaktivität und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Soffionen nachweisen. Auf verschiedenem Wege konnte festgestellt werden, dass die Emanation der Soffionengase diejenige des Radiums ist. Durch Vergleichsversuche und auf Grund der

Angaben von Ramsay und Soddy über die Menge der Emanation des Radiums fanden die Verff., dass ein Gas von Lardarello, welches einen Spannungsverlust von 12000 Volt zeigte, $1,5 \cdot 10^{-5}$ cmm Emanation pro Kubikmeter enthält. Die ganze Emanation lässt sich im Rückstand des Gases konzentrieren, welcher, wenn man die Gase CO_2, H_2S, H_2, CH_4 u. s. w., d. h. die chemisch aktiven Bestandteile entfernt, zurückbleibt und 3 Liter pro Kubikmeter beträgt. 4,5 cbm dieses Rückstandes hat dieselbe Emanationskraft wie 60 mg Bromradium. Diesen Beobachtungen entsprechend schlagen die Verff. eine Methode zur Gewinnung der reinen Emanation vor, welche in der Entfernung von CO_2, H_2S, H_2 und CH_4 und in der Kondensation durch flüssige Luft vor oder nach der Elimination des Stickstoffes und des Sauerstoffes besteht. Beim Durchleiten des Rückstandes durch ein in flüssige Luft eingetauchtes U-förmiges Glasrohr wird die ganze Emanation kondensiert. Das im Rohr vorhandene Gas wird durch Sauerstoff verdrängt und aus dem so erhaltenen Gemenge von Sauerstoff und Emanation wird ersteres durch glühendes Kupfer entfernt. Die Verff. wollen diese Methode im grösseren Maassstab anwenden und die erhaltenen Resultate in einer späteren Abhandlung mitteilen.

A. Chilesotti.

Ib. 281—284. U. Grassi. Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell'acqua (Die Radiumemanationen erhöhen das elektrische Leitvermögen des Wassers). Zweck dieser Untersuchungen ist die Entscheidung der Frage, ob die von Frau Curie (Thése 1904) und von Rubens und Kohlrausch (Verh. d. phys. Ges. [5] **15** [1903]) beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit, welche die Flüssigkeiten durch Einwirkung der Bestrahlung von radioaktiven Stoffen erfahren, auch beim Wasser hervorgerufen werden kann, indem man mit radioaktiven Emanationen beladenen Wasserstoff hindurchleitet. Die Messung des Widerstandes wurde nach der Methode von Kohlrausch mit einer besonderen Vorrichtung, welche eine grosse Genauigkeit gestattete, ausgeführt. Durch Vorversuche hat der Verf. den Einfluss des reinen Wasserstoffes auf die Leitfähigkeit des zweimal destillierten Wassers untersucht. Das Durchleiten des H_2-Stromes verursacht eine beträchtliche Zunahme des Widerstandes. Die Leitfähigkeit des Wassers, welche ursprünglich $3,410 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1} bei 22,55° und $3,493 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1} bei 22,93° betrug, sank nach etwa 3 Tagen auf den minimalen konstanten Wert von $1,016 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1} bei 23,09°. Beim Durchleiten von Wasserstoff, welcher eine 2 mg Bromradium enthaltende Woolfsche Flasche passiert hatte, beobachtete dagegen der Verf. ein rasches Ansteigen der Leitfähigkeit.

Temperatur 22,93° ± 0,01.

Zeit in Minut.	0	30	60	65	70
Leitfähigkeit	1,016	1,130	1,359	1,495	$1,846 \cdot 10^{7}$ Ohm^{-1}

Zeit in Minut.	75	85	95	110	140
Leitfähigk.	1,982	2,060	2,110	2,223	$2,287 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1}

Zeit in Minut.	170	235	365	500	960
Leitfähigk.	2,407	2,601	2,765	2,775	$3,056 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1}.

Die Leitfähigkeitszunahme hängt auch von der Zeit ab, während welcher der Wasserstoff in Berührung mit dem Radium geblieben ist. Wegen der Vermutung, dass das Bromradium Brom abgeben könnte, wurde der Wasserstoff mit $AgNO_3$- und $NaOH$-Lösung gewaschen, und auch in diesem Falle ergab sich eine Leitfähigkeitszunahme, welche jedoch einen viel geringeren Betrag zeigte:

Zeit in Minuten	0	80	140
Leitfähigkeit	1,016	1,138	$1,167 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1}

Zeit in Minuten	200	230	440
Leitfähigkeit	1,189	1,203	$1,288 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1}.

A. Chilesotti.

Ib. 433. Levi und Voghera. Sopra la formazione elettrolitica digli iposolfiti (Ueber die elektrolytische Bildung der Hyposulfite). Unter Berücksichtigung der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten von Andreoli, Dürkee, Küster, Brochet und Ramson, sowie von Foerster und Friessner u. s. w. und auf Grund der Annahme, dass das S-Ion leichter als der neutrale Schwefel mit den Sulfiten unter Bildung der Thiosulfate reagieren soll, haben die Verfasser Versuche angestellt, bei denen Lösungen von Na_2S und Na_2SO_3 elektrolysiert wurden, um den anodischen Vorgang

$$SO_3'' + S'' + 2\oplus = S_2O_3''$$

ermöglichen zu können. Einige Vorversuche wurden in einem Apparat angestellt, der aus einem, mit der anodischen 20 prozentigen alkalisch gehaltenen Na_2SO_3-Lösung gefüllten Becherglas bestand, in das eine Pukallsche Zelle tauchte, welche die kathodische 32 prozentige Na_2S-Lösung enthielt. Die Elektroden bestanden aus glattem Platin. Es ergab sich, dass an der Anode die erwähnte Reaktion, neben einer geringen O_2-Entwicklung wirklich stattfindet. Auf grosse Schwierigkeiten stiessen die Verff. bei der quantitativen Bestimmung des Hyposulfits, bei Gegenwart von Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosäuren, welche in der Anodenlösung gleichzeitig vorkommen können, und es musste deshalb eine neue, von ihnen ausgearbeitete Bestimmungsmethode angewandt werden. Obwohl Zweifel, dass, selbst bei Anwendung dieses Verfahrens mit dem Hyposulfit noch das wahrscheinlich in kleinen Mengen entstandene Tetrathionat bestimmt worden sei, nicht ganz ausgeschlossen sind, konnten die Verff. doch zu folgenden Schlussfolgerungen gelangen: Trotz der starken anodischen Oxydation erfolgt die Reaktion:

$$SO_3'' + S'' + 2\oplus = S_2O_3''$$

so rasch, dass die Bildung von beträchtlichen Mengen von Hyposulfit möglich ist. Die anodische Stromdichte, welche 16,6 und 33,3 Amp/qdm betrug, scheint die Stromausbeute nicht stark zu beeinflussen. Die letztere schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 9 und 16,6% und die vorteilhafteste Temperatur liegt bei 25°. Elektrolyse ohne Diaphragma lieferten die höhere Ausbeute. Besondere Versuche zeigten ausserdem, dass die chemische Bildung des Hyposulfits durch Einwirkung des Schwefels auf das Sulfit mit viel geringerer Geschwindigkeit erfolgt, als die entsprechende elektrochemische Reaktion. Die Verff. beabsichtigen, die Untersuchung dieses elektrochemischen Prozesses zu vervollständigen.

A. Chilesotti.

Ib. 502. M. Levi-Malvano. Gli idrati del solfato di Berillio (Die Hydrate des Berylliumsulfats). Verf. hat die Beständigkeitsbedingungen folgender Hydrate: $BeSO_4 \cdot 6H_2O$, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $BeSO_4 \cdot 2H_2O$, $BeSO_4 \cdot H_2O$, sowie des wasserfreien $BeSO_4$ bestimmt. Er hat zuerst die Bildung des $BeSO_4 \cdot 6H_2O$ untersucht und fand, dass dieses Hydrat aus den sirupdicken, stark übersättigten Lösungen von $Be(OH)_2$ und von $BeCO_3$ durch überschüssiges H_2SO_4 erhalten werden kann, wenn die Lösungen durch kräftiges Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur erstarren. Aus den Lösungen des Tetrahydrats kann unter keiner Bedingung das Hexahydrat erhalten werden. Aus den Lösungen des Hexahydrats scheidet sich selbst bei grosser Verdünnung dasselbe

Salz aus. Der Verf. hebt nun hervor, dass die Ursache dieses anomalen Verhaltens, welches bei den Sulfaten $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7 H_2O$, $ThSO_4 \cdot 9 H_2O$, $ThSO_4 \cdot 8 H_2O$ und $CdSO_4 \cdot 5 H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ sein Analogon findet, darin liegt, dass die Löslichkeitskurven der zwei Hydrate jedes dieser Sulfate keinen Umwandlungspunkt zeigen. Und deshalb kann bei demselben Temperaturintervall entweder das eine oder das andere Hydrat sich bilden. Die Temperatur ist in diesen Fällen für das Gleichgewicht nicht allein maassgebend, sondern ist noch eine zweite Bedingung nötig, nämlich die Uebersättigung, welche das Auskristallisieren des löslicheren Hydrats bedingt. Das $BeSO_4 \cdot 6 H_2O$ ist wenig geneigt, in das $BeSO_4 \cdot 4 H_2O$ überzugehen, und aus seinen Lösungen erhält man leicht wieder das ursprüngliche Hydrat. Es schmilzt bei 78,8° und das geschmolzene Salz zeigt eine Erstarrungsverzögerung. Die vom Vers. bestimmte Löslichkeitskurve durchschneidet diejenige des Bihydrats bei 77,4°, was besagt, dass bei dieser Temperatur beide Hydrate bei Gegenwart der Lösung beständig sind.

Das Tetrahydrat, welches aus der schwach schwefelsauren Lösung des $Be(OH)_2$ oder des $BeCO_3$ entsteht, ist nach den Versuchen des Verf. zwischen 113,6° und — 21° beständig. Bei dieser Temperatur erstarrt die Lösung zu einem Kryohydrat. Ueber 113,6° scheidet sich aus der siedenden Lösung ein Niederschlag ab. Die Löslichkeitskurve des Tetrahydrats liegt unter derjenigen des Hexahydrats und läuft dieser letzten parallel, was besagt, dass die gesättigten Lösungen des $BeSO_4 \cdot 6 H_2O$ in Bezug auf $BeSO_4 \cdot 4 H_2O$ übergesättigt sind. Das Bihydrat entsteht durch Eintrocknen des Tetrahydrats bei 100° und seine Löslichkeitskurve hat ihren Ursprung bei 77,4°, bei welcher Temperatur das $BeSO_4 \cdot 2 H_2O$ im Gleichgewicht mit dem $BeSO_4 \cdot 6 H_2O$ bei Gegenwart der Lösung sich befindet. Bei 111,5° durchschneiden sich die Kurven des Tetra- und des Bihydrats. Merkwürdig ist die Beobachtung des Verf., nach welcher der Umwandlungspunkt des Bi- in das Monohydrat, $BeSO_4 \cdot H_2O$, der unter Atmosphärendruck bei 158° liegt, in zugeschmolzenem Rohr, d. h. durch Erhöhen des Druckes auf etwa 145° heruntergedrückt wird. Dieses abnorme Verhalten wird vom Verf. auf Grund der bekannten Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = 1033 \frac{T(\sigma - \tau)}{4247}$$

dadurch erklärt, dass das Volumen σ des Umwandlungsproduktes grösser ist als dasjenige τ des ursprünglichen Stoffes. Verf. hat ausserdem gezeigt, dass durch Trocknen des $BeSO_4 \cdot H_2O$ bei 218 bis 220° das wasserfreie Sulfat entsteht.

A. Chilesotti.

Ib. 525—528. G. Bruni und M. Padoa. Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici (Ueber die Fällung und Auflösungsbedingungen der Metallsulfide). Ostwald (Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie) hat im Jahre 1894 auf Grund der Theorie der elektrolytischen Dissociation und des Massenwirkungsgesetzes die Möglichkeit vorausgesehen, Metallsulfide, welche von H_2S unter Atmosphärendruck nicht ausgefällt werden, aus ihren Lösungen durch Erhöhung des Druckes niederzuschlagen und die Fällung der Sulfide, welche gewöhnlich abgeschieden werden, bei Anwendung von H_2S unter vermindertem Druck, zu vermeiden. Verff. haben nun Versuche angestellt, um diese Schlussfolgerung experimentell zu bestätigen. Wässerige Lösungen von Mangano- und Ferrosulfat und solche von Zink- und Kadmiumsulfat, sowie von Kobalt- und Nickelchlorür, zu welchen gerade so viel Säure zugesetzt wurde, dass sie durch H_2S unter gewöhnlichen Umständen nicht gefällt werden konnten, wurden in zugeschmolzenen Glasrohren mit flüssigem H_2S zusammengebracht. Es wurde so viel H_2S angewendet, dass es bei gewöhnlicher Temperatur (10 bis 15°) noch im flüssigen Zustand vorhanden war. So war der Druck gleich der Spannung des gesättigten H_2S-Dampfes, und betrug bei den angegebenen Temperaturbedingungen 14,34 bis 16,38 Atmosphären. Tatsächlich gaben unter diesen Bedingungen die untersuchten Metallsalzlösungen einen Niederschlag des Sulfids. Nur das Mangansulfid konnte durch das komprimierte H_2S nicht gefällt werden, was seiner bekannten grösseren Löslichkeit entspricht. Die so ausgeschiedenen Sulfide konnten aber bei gewöhnlichem Druck nicht wieder in Lösung gebracht werden, woraus zu schliessen ist, dass die Fällung dieser Sulfide kein umkehrbarer Vorgang ist. Verff. fanden ausserdem, dass eine saure Lösung von $CdSO_4$, aus welcher von H_2S unter Atmospärendruck grosse Mengen des Sulfids niedergeschlagen wurde, keinen Niederschlag bei vermindertem Druck lieferte. Auch beim Durchleiten eines Luft- oder Wasserstoffstromes durch eine Lösung, in welcher vorher der Niederschlag erzeugt worden war, konnte derselbe wieder aufgelöst werden. Verff. beabsichtigen, diese Untersuchung, welche die Folgerung von Ostwald bestätigte, durch quantitative Versuche zu vervollständigen. A. Chilesotti.

Ib. 601. Ulpiani und Rodano. Elettrolisi nel gruppo degli ossimidoeteri (Elektrosynthesen aus Oximidoäthern). Von den Verff. wurden wässerige Lösungen des sauren Na-Salzes des Oximidomalonsäureäthylester

$$C{\Large\langle}\begin{matrix}COOC_2H_5 \\ =NOH \\ COOC_2H_5\end{matrix} + C{\Large\langle}\begin{matrix}COOC_2H_5 \\ =NONa \\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

und der Kaliumsalze des α-Oximidobuttersäureäthylesters

$$CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle NOK}{\|}}{C} - COOC_2H_5,$$

sowie des α-Oximidopropionsäureäthylesters

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle NOK}{\|}}{C} - COOC_2H_5$$

der Elektrolyse unterworfen. In den zwei letzteren Fällen wurden die Oximidoester $R \cdot \overset{\overset{NOH}{\|}}{C} - COOC_2H_5$ in Suspension, unter Zusatz von $^1/_{10}$ der zur vollständigen Umwandlung in das Kaliumsalz nötigen K_2CO_3-Menge, elektrolysiert, um der Möglichkeit vorzubeugen, dass das an der Kathode freigemachte KOH die Verseifung des Esters bewirken könnte. Bei der Elektrolyse, welche mit Hilfe von Platinelektroden und mit Stromstärken von 0,20 bis 0,25 Amp. ausgeführt wurde, wird an der Anode kein Sauerstoff entwickelt, und ölartige, grünlichgelbe Substanzen scheiden sich ab, welche sich von den ursprünglichen Estern durch folgende Eigenschaften unterscheiden: Sie können den kristallinischen Zustand nicht annehmen, sie sind in Alkalilösungen unlöslich und zeigen die Liebermannsche Reaktion.

Aus diesen Gründen sind die Verff. zu der Annahme geführt worden, dass die an der Anode entladenen Anionen sich miteinander, nach der Reaktion:

$$2\left(R' - \overset{\overset{\displaystyle NO}{\|}}{C} - R''\right)' + 2 \oplus = \begin{matrix} NO \\ R' - C - R'' \\ | \\ R' - C - R'' \\ NO \end{matrix}$$

unter Bildung von Nitrosoverbindungen vereinigen. Diese Schlussfolgerung scheint durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der gewonnenen Produkte bestätigt zu werden. A. Chilesotti.

Ib. 608. O. Carrasco. Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche (Ueber eine neue Methode zur Elementaranalyse der

organischen Substanzen). Verf. schlägt eine Abänderung des Liebigschen Verfahrens vor, nach welcher das Verbrennungsrohr durch eine elektrisch im Innern des Rohres zum Glühen gebrachte Platin-iridium-Spirale erhitzt wird. Die in der Abhandlung beschriebene Vorrichtung gestattet die organischen Substanzen bei der so erhaltenen sehr hohen Temperatur im Sauerstoffstrom viel rascher (10 bis 15 Minuten) zu verbrennen, als die üblichen Methoden. Sie ergibt befriedigende analytische Ergebnisse, was Verf. durch zahlreiche Analysen nachgewiesen hat.
A. Chilesotti.

Ib. 613. O. Carrasco und G. Plancher. Nuovo metodo per determinare l'idrogeno ed il corbonio nelle sostanze organiche a mezzo delle incandescenza elettrica (Neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in organischen Substanzen mit Hilfe der elektrischen Glühhitze). In dieser Abhandlung wird ein nach dem oben erwähnten Prinzip ausgeführter und für die Praxis geeigneter Apparat ausführlich beschrieben, welcher von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, bald in den Handel gebracht werden wird. Von den Verff. werden auch die Vorschriften angegeben, die bei der Anwendung der Vorrichtung zu beachten sind.
A. Chilesotti.

N. Cimento [5] **10**, 5—13 (1905). A. Bernini. Ueber die spezifische Wärme und die latente Schmelzwärme des Kaliums und des Natriums. Um die spezifische Wärme dieser Metalle bei höheren Temperaturen als bei den früheren Versuchen von Regnault und Schüz bestimmen zu können, wurden abgewogene Mengen, welche in zugeschmolzenen Glasröhren von bekanntem Gewicht enthalten waren, um sie vor der Oxydation zu schützen, auf die gewünschte Temperatur in einem besonderen Apparat gebracht. Aus den direkten kalorimetrischen Messungen, welche mittels eines Bunsenschen Kalorimeters ausgeführt wurden, haben die Verff., unter Abziehung der von den Glasgefässen abgegebenen Wärme folgende spezifische Wärme c der Metalle bei den Temperaturintervallen t berechnet:

Kalium.

t	0—22,3°	22,3—56,5°	78—100°	100—157°
c	0,1876	0,19215	0,2170	0,2245

Natrium.

t	0—20°	20—56,5°	56—78°	100—105,7°
c	0,2970	0,30705	0,3191	0,333

Die spezifische Wärme nimmt mit der Temperatur zu; das Natrium zeigt ein rascheres Ansteigen als das Kalium. Verf. berechnete aus diesen Ergebnissen die spezifische Wärme in der Nähe des Schmelzpunktes, welcher bekanntlich bei 62,04° und 97,63° für das K und bezw. für das Na liegt:

	Kalium.		Natrium.	
t	56,5—62,04°	62,04—78°	78—97,63°	97,63—100°
c	0,198	0,2137	0,329	0,333

Diese Angaben gestatteten, die Wärmemengen zu ermitteln, welche von 1 g des Metalles beim Uebergang von den untersuchten Temperaturen auf 0° abgegeben werden, und daraus hat es sich ergeben, dass die latente Schmelzwärme des Kaliums 13,61 cal und diejenige des Natriums 17,75 cal beträgt.
A. Chilesotti.

Journ. of phys. Chem. 9 (April 05), 277—296. Wilder D. Bancroft. The Chemistry of Electroplating. Den Inhalt dieses Vortrages werden wir in einem Repertorium eingehender wiedergeben. (Cornell University.)

Ib. 297—298. F. A. Osborn. A Simple Electrical Thermostat. Abbildung und Beschreibung eines elektrolytisch geheizten Thermostaten, der sich durch Einfachheit der Konstruktion auszeichnet und dadurch, dass er Temperaturänderungen sehr schnell gehorcht. (University of Washington.)

Ib. 299—310. J. E. Trevor. The Dependence of Free Energy upon Temperature. Die mathematische Ableitung lässt sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben. Es handelt sich um einen weiteren Ausbau der neuerdings von van't Hoff und von Richards angegebenen Beziehung zwischen der freien Energie und der Reaktionswärme. Eine Besprechung folgt in einem Repertorium oder im Jahrbuch der Elektrochemie. (Cornell University.) H. D.

Ib. 311—319. Georges Senter. Reaction-Velocities in Heterogeneous Systems: with Particular Reference to Enzyme Actions. Wir begnügen uns mit der Wiedergabe der Zusammenfassung des Verf. 1. Es sind Gründe für die Annahme vorhanden, dass die Nernstsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen keiner allgemeinen Anwendung fähig ist. 2. Die allgemeinen Methoden wurden diskutiert, die zur Entscheidung darüber brauchbar sind, ob man es in heterogenen Systemen mit chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten oder mit Diffusionsgeschwindigkeiten zu tun hat. 3. Aus den Versuchen des Verf. mit einem Enzym ergab sich das Resultat, dass die gemessenen Geschwindigkeiten chemische Reaktionsgeschwindigkeiten waren. 4. Nach den Versuchen scheint die von Herzog kürzlich vorgeschlagene Formel über den Verlauf von Enzymwirkungen nicht mit den Beobachtungen zu harmonieren. Der Anteil dieser beiden Geschwindigkeiten an der Enzymwirkung hängt ab von der spezifischen Natur des beobachteten Systems und den Versuchsbedingungen. (St. Mary Hospital, London.) H. D.

Ib. 320—332. H. Schlundt und R. B. Moore. Radio-Activity of some Deep Well and Mineral Waters. Die Zusammenfassung des Verf. lautet: Die Radioaktivität einiger tiefer Brunnenwasser und eines Mineralwassers von Columbia wurde bestimmt. Die Radioaktivität wird durch Gegenwart von Ra-Emanation erzeugt. Die relative Aktivität verschiedener Gasfraktionen, die durch Erhitzung natürlichen Wassers gewonnen waren, wurden bestimmt, in Fällen, wo das Wasser verhältnismässig wenig Ra-Emanation enthielt. Mehr als die Hälfte der Emanation geht mit derjenigen Luft ab, die vor dem Beginn des Siedens aus der Flüssigkeit heraustritt. In dieser Beziehung stimmen destilliertes Wasser, durch welches emanationshaltige Luft geleitet war und natürliches Brunnenwasser miteinander überein. (University of Missouri.)
H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Edwin R. Waterman. D. R.-P. Nr. 166375, Kl. 21h. Patentiert vom 4. 5. 04 ab, ausgegeben am 18. 12. 05. Elektrische Erwärmungsvorrichtung für Flüssigkeiten, bei welcher die Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäss im Zickzackweg an den Wandungen mehrerer, die Heiz-

drähte enthaltender, konzentrisch zueinander eingebauter Cylinder vorbeiströmt. (**Heizvorrichtung.**). Fig. 39 zeigt ohne weiteres die Anordnung. Wie man sieht, tritt die Flüssigkeit rechts und links von dem Cylinder *G* ein, geht durch

Fig. 39.

D hindurch und wird durch die Zwischenräume zwischen den konzentrisch angeordneten Cylindern hindurchgedrängt. Die Cylinder enthalten Heizdrähte, die elektrisch erwärmt werden. H. D.

Consortium für elektrochemische Industrie. D. R.-P. Nr. 164720, Kl. 21h. Patentiert vom 23. 4. 03

Fig. 40.

Fig. 41.

ab, ausgegeben am 17. 11. 05. Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktion bei elektrolytischen Prozessen (**Alkalichloridelektrolyse**). Das Eindringen des anodischen Chlors in die Kathodenflüssigkeit vermeidet man leicht durch Erwärmung der Flüssigkeit und dadurch, dass die Anoden dicht unter der Flüssigkeitsoberfläche liegen. Gefährlicher ist die Diffusion des Kathodenprodukts zur Anode hin, wodurch bekanntlich Hypochlorit entsteht. Vorliegende Erfindung vermeidet letztere Diffusion dadurch, dass die spitzenförmigen Anoden in kleine Löcher einer isolierenden Platte hineinragen und dass durch diese Löcher hindurch der frische Elektrolyt von der Anodenseite hindurchströmt. Somit kommt fortwährend frischer Elektrolyt mit der Anodenspitze in Berührung und verhindert das Hinaufdiffundieren der Kathodenflüssigkeit. Fig. 40 und 41 zeigen zwei Ausführungsformen dieses Gedankens, Fig. 40 im Querschnitt, Fig. 41 in Draufsicht. *b* ist eine Glasplatte mit kleinen Löchern *c*, in welche die Anodenspitzen *d* ragen. Oben fliesst der Elektrolyt zu, geht durch die Löcher *c* in das Diaphragma *e*, welches aus Salz oder Glaspulver oder dergleichen besteht, und dann erst zur Kathode. In Fig. 41 sind die Glasstreifen *b* so aneinander gelegt, dass sie (statt der Löcher) schmale Spalten *c* freilassen, in denen die drahtförmigen Anoden *d* liegen. H. D.

Justin Wunder. D. R.-P. Nr. 165487, Kl. 12l. Patentiert vom 14. 9. 04 ab, ausgegeben am 16. 11. 05. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in **Alkalihydroxyd** oder **Alkalikarbonat** leicht überführbaren Alkaliverbindungen neben Chlor. Bekannt ist ein Verfahren zur Gewinnung von Alkalioxyd oder Karbonat, bei dem SiO_2 und Sulfat zugesetzt wird. An der Anode entsteht Cl_2 und SO_3, welche beim Durchgang durch Wasser die Reaktion

$$Cl_2 + SO_3 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$$

eingehen, so dass ein Teil des Chlors HCl bildet und der Chlorkalkerzeugung entzogen wird. Erfinder benutzt eine sulfatfreie Mischung von Alkalichlorid und Kieselsäure. Die Reaktion lautet:

$$6\,NaCl + 3\,SiO \text{ geben}$$
$$\text{an der Kathode: } Na_2Si + 2\,Na_2SiO_3,$$
$$\text{an der Anode: } 6\,Cl.$$

Das ursprüngliche Mischungsverhältnis wäre demnach etwa 2 Teile $NaCl$ auf 1 Teil SiO_2. Da aber Kochsalz verdampft, bewährt sich eine Mischung von 5 Teilen $NaCl$ auf 2 Teile SiO_2 am besten. Durch die Bindung des Alkalimetalls an das Si wird die Zersetzungsspannung erniedrigt, und zwar soll sie nur 2,5 Volt betragen. Bei einer Stromdichte von 50 Amp. pro qcm braucht man nur 3 bis 3,5 Volt. Das Endprodukt bildet mit Wasser unter H_2-Entwicklung Alkalisilikat, das entweder durch Aetzkalk zu Hydroxyd oder durch CO_2 in Soda umgewandelt wird. H. D.

Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, Salindres. D. R.-P. Nr. 165612, Kl. 12m. Patentiert vom 16. 3. 05 ab, ausgegeben am 20. 11. 05. Verfahren zur Gewinnung vollkommen wasserfreier **Tonerde** durch Calcination von Tonerdehydrat. Für die elektrolytische Aluminiumgewinnung muss bekanntlich die Tonerde wasserfrei sein. Das ist nur durch sehr lange Erhitzung zu erreichen, und nur dadurch verliert sie ihre hygroskopischen Eigenschaften. Erfinderin hat gefunden, dass ein Zusatz von Fluor die Calcination erleichtert. Die Gegenwart von *F* zeitigt folgende günstige Ergebnisse: Die Endtemperatur bei der Calcination kann merklich erniedrigt werden, ohne dass die Calcination unvollkommen verläuft; es ist nicht mehr nötig, die hohe Endtemperatur sehr lange wirken zu lassen, um zu verhindern, dass das Produkt nach dem Erkalten an der Luft wieder

Wasser anzieht; schliesslich ballt sich das Material im Ofen bei 1200° von selbst zusammen und bildet eine konsistente Masse. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man der Tonerde 1% Fluor zusetzt, möglichst in Form von HF oder AlF_3 (letztere als Lösung von 12 bis 14° Bé). Das Fluor verflüchtigt sich bei der Calcination fast vollkommen. Die Masse lässt sich leicht in bestimmte Form bringen. H. D.

Albert Grünbaum. D. R.-P. Nr. 165875, Kl. 48a. Patentiert vom 26. 6. 04 ab, ausgegeben am 30. 11. 05. **Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Metallniederschläge, insbesondere auf Draht, unter Zuhilfenahme einer rohrförmigen Anode.** Um **Drähte galvanisch zu überziehen**, werden dieselben durch Röhren gezogen, die gleichzeitig Anode sind. Das Verfahren hat aber den Nachteil, dass leicht Kurzschluss entsteht und dass der Potentialabfall längs des Drahtes zu unregelmässiger Abscheidung führen kann. Vorliegende Erfindung hängt deshalb in die Röhre hinein Haken, die ebenfalls mit dem negativen Pole verbunden sind, also gleichzeitig als Stromzuführung zum Draht und als Führung für den Draht dienen. Fig. 42 zeigt die Vorrichtung im Längsschnitt, Fig. 43 im Querschnitt durch die Linie 4 bis 5. Der Draht *a* geht über die Rolle *b*, welcher durch die Bürste *d* Strom zugeführt wird, dann über die aus isolierendem Material gefertigte Rolle *e* und tritt in die rohrförmige Anode *f* ein. Zur leichteren Einführung des Drahtes ist der obere Teil von *f* abgeschnitten und mit einem aus gleichem Metall bestehenden Deckel f^1 geschlossen. f^1 wird durch die Metallspindel *g* gehalten, die an die positive Klemme angeschlossen ist. Innerhalb der Röhre wird der Draht durch die hakenförmigen Führungsstücke *h* getragen, die durch isolierende Aussparung der Anodenwandung hindurch in diese eingreifen und an den negativen Pol angeschlossen sind. Auf der andern Seite des Bades wird der Draht durch eine gleiche Rollenanordnung wie links abgeführt, um dann in bekannter Weise gewaschen, getrocknet und aufgerollt zu werden. H. D.

Fig. 42.

Fig. 43.

Louis Nestor Joseph Roselle. D. R.-P. Nr. 166086, Kl. 21b. Patentiert vom 16. 11. 04 ab, ausgegeben am 4. 12. 05. **Sammlerplatte mit ausdehnbarem Masseträger.** Damit die Platten sich ausdehnen können, sind, wie die Fig. 44 zeigt, die Ecken des Massenträgers geschlitzt. Fie Form des Schlitzes kann natürlich verschieden sein. Der Plattenrahmen *a* ist durch geschlitzte Zwischenstücke a^1 unterbrochen und trägt das Gitter *c*, welches zum Halten der Masse dient, das aber nur an einem Rahmenteil angeschlossen ist, damit es nicht die Beweglichkeit der Rahmenteile gegeneinander hindert. Auf dem Gitter stehen senkrecht cylindrische oder prismische Streifen *b*. H. D.

Fig. 44.

Albert Rix. D. R.-P. Nr. 166316, Kl. 21b. Patentiert vom 16. 7. 04 ab, ausgegeben am 16. 12. 05. **Aufbau von Sammlern mit Elektroden der durch Patent Nr. 139805 geschützten Art. (Akkumu-**

lator.) Der Erfinder will den Spannungsverlust vermeiden, der dadurch entsteht (aber bekanntlich unmerklich klein ist), dass während des Kochens der Akkumulatoren die Gasblasen zwischen den Platten aufsteigen und dadurch den Widerstand des Elektrolyten erhöhen (um einen unmessbaren Betrag). Um dies zu vermeiden, deckt der Erfinder die Platten auf der einander zugekehrten Seite mit einer durchlochten isolierenden Schicht zu und lässt innen einen Hohlraum zum Entweichen der Gase. Die Platten selbst haben eine besondere Konstruktion, doch hält Ref. die Beschreibung derselben nicht für nötig; die Erfindung vermeidet ja allerdings eine kleine Widerstandserhöhung, die nur dann eintritt, wenn der Akkumulator überladen wird, bringt aber dafür durch die durchlochten Isolierplatten eine grosse Widerstandserhöhung an, die auch bei normalem Verlauf wirkt. H. D.

William Gardiner. D. R.-P. Nr. 166317, Kl. 21b. Patentiert vom 28. 2. 05 ab, ausgegeben am 18. 12. 05. Einrichtung zur Verbindung der Leitungsdrähte mit den Elektroden elektrischer Batterieen, deren Zellen von einem gemeinsamen Behälter umschlossen werden. **(Elemente und Akkumulatoren.)** Der Erfinder will den Uebelstand vermeiden, dass die aus Blei bestehenden Verbindungen der Akkumulatorplatten mit den Klemmschrauben durch häufiges Ein- und Ausschalten leicht abbrechen. Er baut deshalb mehrere in Hartgummi befindliche Zellen in einen grossen Holzkasten und befestigt die Zuleitungen zu den Platten innen an der Wand desselben. Von da aus führt eine Leitung durch die Wand zu einer aussen sitzenden Klemmschraube. Dem Ref. scheint diese Anordnung nicht gerade sehr unbekannt zu sein. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 8. Februar 1906:

12 o. F. 20093. Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxalats. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19. 4. 05.

Vom 12. Februar 1906:

12a. N. 7337. Verfahren zur Ausscheidung fester Körper aus Flüssigkeiten. W. D. Neel, Chicago. 15. 6. 04.

12l. W. 19100. Rührvorrichtung an elektrolytischen Zellen. Meyer-Wildermann, London. 1. 5. 02.

12q. A. 12077. Verfahren zur Darstellung einer Di *o*-anisidindisulfosäure. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24. 5. 05.

17g. M. 25709. Luftverflüssigungs- und Sauerstoffgewinnungsverfahren mit teilweiser Wiedergewinnung der aufgewandten Arbeit. R. Mewes, Berlin. 27. 6. 04.

21c. F. 20443. Flüssigkeitswiderstand mit selbsttätiger Zirkulation der Flüssigkeit. Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. 12. 4. 05.

22f. B. 40330. Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Antimon- und Arsenfarben. L. Brunet, Brioude, Frankr. 27. 6. 05.

40a. S. 20574. Verfahren zur Schwefelung von oxydischen Erzen oder dergl., insbesondere von Nickel- und Kobalterzen, unter Zuhilfenahme von Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flussmitteln. J. Savelsberg, Papenburg a. Ems. 20. 1. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 8. Februar 1906:

40a. E. 7917. Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metallverbindungen aus metallhaltigen Rückständen, Abfällen u. s. w. mittels Natriumbisulfats. 5. 10. 05.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Vom 8. Februar 1906:

12q. P. 18494. Verfahren zur Darstellung von Indophenolen (Chinonphenolimiden). 17. 10. 04.

Vom 12. Februar 1906:

12q. A. 10389. Verfahren zur Darstellung von Indophenolen. 9. 2. 05.

12q. F. 17810. Verfahren zur Darstellung der Alkali-, bezw. Erdalkalisalze der ω-Cyanmethylanthranilsäure. 8. 5. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 12. Februar 1906:

1b. 169244. Magnetischer Scheider mit innerhalb und ausserhalb der umlaufenden magnetisierbaren Trommel angeordneten feststehenden Magneten von entgegengesetzter Polarität. International Separator Company, Chicago. 15. 11. 03.

12k. 169292. Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyannatrium aus einer Ferrocyancalciumlösung; Zus. z. Pat. 155806. Administration der Minen von Buchsweiler, Buchsweiler i. E. 25. 12. 04.

12l. 169293. Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzen unter Verwendung einer flüssigen Metallkathode. E. A. Ashcroft, Weston, Chesire, Engl. 10. 11. 03.

12q. 169247. Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalicylsäure. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, Schweiz. 27. 1. 05.

12q. 169357. Verfahren zur Darstellung der Aminophenyläthersulfosäure ($NH_2 : SO_3H : O \cdot C_6H_5 = 1:2:4$). Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 9. 11. 04.

12q. 169358. Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16. 2. 05.

17g. 169359. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung flüssiger Luft. R. P. Pictet, Wilmersdorf. 13. 12. 02.

21g. 169335. Elektrolytischer Gleichrichter. O. de Faria, Paris. 15. 4. 05.

22f. 169376. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleiweiss. Union Lead & Oil Company, New York. 14. 9. 02.

40a. 169344. Verfahren zum Schmelzen von Kupferschwefelerzen unter Zusatz von geschmolzener Kupferbessemerschlacke. R. Baggaley, Pittsburg, V. St. A., und C. M. Allen, Lo Lo, V. St. A. 18. 2. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 19. 3. 04 anerkannt.)

40b. 169301. Verfahren zur Herstellung von Bronzen von sehr hoher Zugfestigkeit, Härte und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse; Zus. z. Pat. 155908. A. Jacobsen, Hamburg. 11. 10. 03.

48a. 169309. Kreisförmiger Elektrolysierbehälter mit ringförmigem Kathodenträger, der auf dem Rande des Elektrolysierbehälters drehbar angeordnet ist. J. E. Lewis und J. A. Corey, London. 18. 2. 04.

48a. 169310. Verfahren zum Verzinnen von Aluminiumgegenständen auf elektrolytischem Wege. Basse & Fischer, G. m. b. H., Lüdenscheid i. W. 6. 10. 04.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

340447. Boehringer & Söhne. 6. 7. 04. Procédé de préparation électrolytique de matières colorantes azoïques. Auf elektrolytischem Wege wird eine Azoverbindung in Diazo umgewandelt und in derselben Operation an denjenigen Körper angelagert, dessen Diazoverbindung man erhalten will. Die Säure des letzteren wird direkt in den Anodenraum eingeführt. H. D.

341100 (?). Gin. 31. 8. 04. Four électrique destiné à la transformation de la fonte de fer en acier. Der Ofen vermeidet nach bekanntem Muster die Anwendung von Kohlenelektroden. Eine auf Rädern befindliche, also bewegliche, horizontale Fläche von schwer schmelzbarem Material enthält oben eine Anzahl kanalförmiger Einschnitte, die im Zickzack darüber hingeführt sind. An den Enden dieses Zickzackkanals sind zwei mit Wasser gekühlte Stahlelektroden angebracht. Der Wagen wird unter einen Ofen gefahren, der die Ausstrahlung der Wärme verringern soll und das zu raffinierende Gut wird im Gegenstromprinzip zu dem Ofen hin und von ihm fortgeführt, bildet im Kanal den Leiter und wird mittels der Jouleschen Wärme erhitzt. H. D.

341144. Keyzer. 30. 7. 04. Procédé et appareil pour la production d'énergie électrique directement avec le charbon. An die eine Seite eines porösen leitfähigen Körpers, z. B. Kohle, wird ein Kohlenwasserstoff- oder ein anderes ähnliches Gas, gemischt mit Luft oder Sauerstoff, gebracht, während die andere Seite in einen Elektrolyten, z. B. KOH oder $NaOH$ getaucht wird, der ebenfalls in die Poren der Kohle eindringt. Dem Elektrolyten wird ein Metallsalz mit wechselnder Wertigkeit, z. B. Eisensalz, zugefügt. (Versucht dürfte der Erfinder sein Element kaum haben.) H. D.

341156. The Ekstromer Accumulator Co., Limited. 1. 8. 04. Perfectionnements aux plaques employées dans les batteries secondaires d'accumulateurs. Wolle oder Tierhaare werden mit dem aktiven Oxyd, z. B. Bleioxyd, angerührt. H. D.

342216. Périole. 2. 9. 04. Pile autogazène autoré générable. Verf. will Ströme erzeugen durch die Reaktion des CaC_2 auf Wasser. Ein Gefäss enthält verdünnte H_2SO_4, in die zwei Elektroden aus Metall oder aus Kohle eintauchen. Während der Reaktion der Säure mit dem CaC_2 soll ein elektrischer Strom entstehen, der auch nach der Zersetzung des CaC_2 aufrecht erhalten bleiben soll. Der Erfinder meint, dass er es hier mit einem Akkumulator zu tun hat, denn wenn er die Elektrode herausnimmt und in verdünnte Schwefelsäure taucht, so soll ein Strom in derselben Richtung, wie während der Reaktion, entstehen. Die Ausbeute an Mikrowatt pro 1000 Tonnen Carbid gibt der Erfinder leider nicht an. H. D.

344312. Mann. 31. 10. 04. Procédé de préparation d'électrodes de charbon pour pile primaire à courant intense. Hier hat Mann sich Kohlenelektroden patentieren lassen, in deren Innern sich feste oder poröse, durch den Elektrolyten unangreifbare, leitende Stäbe befinden. Erfinder presst die Kohle um diese Stäbe, an denen er seitlich vorspringende, verzweigte Rippen angebracht hat. Uralt! H. D.

345118. Keyzer. 22. 11. 04. Elément galvanique pour pile à gaz. Der Inhalt ist ziemlich identisch mit demjenigen von Patent Nr. 341144 (siehe vorige Spalte). H. D.

345480. Reeser et Timothée. 1. 12. 04. Procédé de fabrication de piles sèches. Die Erfindung betrifft eine Trockenzelle. Ein Kohlenstab ist von einem Säckchen umgeben, welches eine Mischung von $ZnCl_2$, $MgCl_2$ und NH_4Cl enthält. Das Säckchen wird in ein Zinkgefäss gebracht, welches oben offen ist, damit man Feuchtigkeit zugiessen kann, wenn das Element gebraucht werden soll. H. D.

BÜCHERSCHAU.

Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Prof. Dr. Stavenhagen-Berlin (Bergakademie). X und 525 S. mit 174 Figuren. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 1906.

Das vorliegende Lehrbuch setzt sich das sehr anzuerkennende Ziel, für Nichtchemiker die anorganische Chemie in moderner Weise, d. h. auf der Grundlage chemisch-physikalischer Anschauungen vorzutragen. Die Darstellung entspricht dem auch in erfreulicher Weise; überall wo es sich gehört, wird die ionentheoretische Formulierung der Reaktionen benutzt, die zur Vereinfachung so wesentlich beiträgt und deshalb von didaktischer Wichtigkeit ist. Ob allerdings in didaktischer Hinsicht die allerersten Kapitel nicht ein wenig zu stark mit theoretischen Ausführungen belastet sind, erscheint dem Ref. fraglich, wenn auch dieser etwaige Fehler dem anderen Extrem vorzuziehen sein dürfte, wo der Lernende ganz ohne allgemeine Gesichtspunkte in das Labyrinth der chemischen Tatsachen gestossen wird. Die theoretischen Darlegungen sind fast durchweg sachgemäss; nicht ganz gilt dies von der Entzündungstemperatur (S. 10), Dissociationstemperatur (S. 251) und einigen anderen. Unter „Wasser" vermisst man die dorthin gehörige Erklärung der Neutralisation, seiner Ionisation und hydrolysierenden Wirkung, die erst später (S. 90) gegeben wird. Hier und bei manchen anderen Gelegenheiten hätte auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes gezeigt werden können, für dessen Illustration gerade die Hydrolyse ein so geeignetes Schulbeispiel bildet. Die Bezeichnung (S. 58)

„Nernstsche Theorie" sollte als zu generell vermieden werden: der Leser könnte dadurch zu der Ansicht verleitet werden, es gäbe nur eine solche Theorie.

Durchweg sind die chemischen Erscheinungen des täglichen Lebens und der Technik besonders berücksichtigt, und eine grosse Zahl von Figuren und Beschreibungen von Experimenten trägt zur Veranschaulichung des Inhalts bei.

Man darf zusammenfassend sagen, dass das Buch für seinen Zweck sich bestens eignet und den älteren Werken dieser Art durch seine moderne Auffassung erheblich überlegen ist. R. A.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Von Hofrat Prof. Dr. **Bernthsen**-Ludwigshafen. Neunte Auflage, bearbeitet gemeinsam mit Prof. **Mohr**-Heidelberg. XX und 638 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis 11 Mk., geb. 11,80 Mk.

Von einem Buche, das wie das vorliegende so viele kurzlebige Auflagen hervorgebracht hat, ist gewöhnlich des Rühmenswerten nicht viel Neues zu sagen. Dass es wie stets auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht ist, braucht kaum betont zu werden. In der Einteilung ist eine offenbar sehr zweckmässige Neuerung getroffen worden, indem die isocyklischen und heterocyklischen Verbindungen gemäss ihrer stark gewachsenen Erforschung je in einem besonderen Abschnitt neben den Methanderivaten behandelt worden sind.

Wenn für die nächste Auflage des mit Recht so beliebten Buches ein Wunsch ausgesprochen sein darf, so wäre es die Berücksichtigung der in grosser Zahl gemessenen Affinitätskonstanten organischer Säuren und Basen, sowie der aus diesen fliessenden Konstitutionsaufklärungen, resp. -bestätigungen. Auch von der Theorie der Indikatoren und von den schönen Untersuchungen Hantzschs über die Pseudosäuren und -basen würde man gern etwas aufgenommen sehen.

Die Nachricht von dem Erscheinen der Neuauflage wird für jeden Interessenten erfreulich sein und genügen, ihr den Weg in die Hände ihres grossen Leserkreises zu öffnen. R. A.

Dr. J. Fricks **Physikalische Technik** oder Anleitung zu Experimentalvorträgen, sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate. Siebente umgearbeitete und vermehrte Auflage von Prof. Dr. **O. Lehmann**-Karlsruhe. Bd. I, 2. XX und 1000 S. mit 1905 Figuren. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1905. Preis 24 Mk., geb. 26 Mk.

Der vorliegende zweite stattliche Halbband des Z. f. Elektroch. **10**, 832 angekündigten Werkes enthält die Anleitungen zu Versuchen aus folgenden Gebieten: Statik, feste Körper, Hydrostatik, Flüssigkeiten, Aerostatik, Gase, Temperatur, Wärmemenge, Dynamik, Hydrodynamik, Aerodynamik, Thermodynamik. Wieder ist eine ausserordentliche Fülle von guten Abbildungen wichtiger und nützlicher Apparate zusammengetragen. Ein sehr sorgfältiges ausführliches Register ermöglicht die Orientierung in der Fülle des Stoffes, der an sich nicht überall ganz rationell angeordnet zu sein scheint; so findet man z. B. Kältemischungen und Kryohydrate an weit voneinander entfernten Stellen.

Ueber den Wert und die Verdienstlichkeit des Werkes wurde schon bei früherer Gelegenheit gesprochen. Wir brauchen daher hier nur nochmals darauf hinzuweisen. R. A.

Conversations on Chemistry. By **Ostwald.** Uebersetzung von **Turnbull.** Verlag von Wiley and Sons, New York. 1906.

Von der bekannten Ostwaldschen „Schule der Chemie" (Z. f. Elektroch. **10**, 907) ist soeben bereits der zweite Teil in englischer, resp. amerikanischer Uebersetzung erschienen.

Es genügt, unseren einheimischen Lesern diese Tatsache als Zeichen dessen mitzuteilen, welche Beliebtheit sich das Buch in der kurzen Zeit erworben hat. R. A.

Moderne Chemie II. Systematische Chemie. Von Sir **William Ramsay.** Deutsch von Dr. M. **Huth.** V und 395 S. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis geh. 3 Mk., geb. 3,50 Mk.

Dem ersten Teil des Z. f. Elektroch. **11**, 415 angekündigten Buches ist nunmehr der Schluss gefolgt. Im Jahre 1891 hat Ramsay ein bei uns viel zu wenig bekanntes grösseres Werk „System of inorganic Chemistry" verfasst. Es unterscheidet sich von der herkömmlichen Anordnung aller chemischen Lehrbücher, mit Ausnahme des wenig gekannten Fittigschen, sehr wesentlich. Es werden nämlich die Verbindungen nicht nach ihren positiven Bestandteilen, sondern nach ihren negativen geordnet, also nicht z. B. erst alle Kaliumverbindungen, dann alle Natriumverbindungen u. s. w., sondern erst alle Elemente, dann alle Hydride, dann alle Haloïde u. s. w. Zweifellos ist die eine Anordnung ebenso willkürlich und berechtigt wie die andere und besitzt die gleichen prinzipiellen Vorzüge und Mängel. In Anbetracht des Umstandes aber, dass der Lehrgang, wenigstens bei uns, wohl ausnahmslos der positiven Systematik folgt, ist für die Erzielung eines nicht einseitigen Ueberblicks über die chemischen Tatsachen gerade die von Ramsay adoptierte negative Systematik von sehr grossem Vorteil; stellt sie doch einmal gerade die Verbindungen nebeneinander und regt zu ihrem Vergleich an, die sonst zeitlich und gedanklich weit voneinander getrennt betrachtet werden.

Neben diesem sehr hoch anzuschlagenden Vorteil der Anordnung besitzt das Buch aber noch andere, die auf der Behandlung des Stoffes im einzelnen beruhen. So ist die Ionentheorie aufs innigste in die Behandlung hineingearbeitet und eine sehr nachahmenswerte neue Schreibweise der Reaktionen in Lösungen durchgeführt, die ohne weitere Worte durch die Formel

$$Na^{\cdot}Cl' \text{ aq} + Ag^{\cdot}NO_3' \text{ aq} = Na^{\cdot}NO_3' \text{ aq} + AgCl$$

illustriert werden wird. Die Schreibung der Salze mit Ionenzeichen scheint als ein sehr rationelles Kompromiss zwischen den alten Formeln und denen, die nur die reagierenden Ionen anführen. Allerdings hätte die Uebersetzung mehr Sorgfalt auf die Vermeidung von Druckfehlern in der gegenseitigen Stellung von Ionenzeichen und Atomkoëffizient verwenden müssen, wie $Ca^{\cdot\cdot}Br_2'$ statt $Ca^{\cdot\cdot}Br'_2$, die in grosser Zahl untergelaufen sind.

Alle modernen Gesetze, wie das der Massenwirkung, Löslichkeitsprodukt, die rationelle Auffassung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge sind an geeigneten Stellen besprochen und angewandt.

Das handliche Buch des berühmten Verfassers kann daher jedem Schüler nur angelegentlich empfohlen werden. R. A.

Cours de Chimie Physique suivi d'Application à la Chimie et à la Biologie. Von Dr. **Victor Henri**-Paris. Erster Band. XII und 336 S. Verlag von A. Hermann, Paris. 1906. Subskriptionspreis 15 Fr.

Der Verfasser bemerkt mit Recht, dass ein Lehrbuch der physikalischen Chemie (sc. für Frankreich!) ein lebhaftes Bedürfnis ist, und unterzieht sich deshalb mit bestem Erfolge der, wie wir hoffen wollen, lohnenden Aufgabe, für seine Landsleute ein ausführliches Lehrbuch unserer Wissenschaft zu geben. Ob ihm dies gegen die latenten Einflüsse derjenigen Faktoren gelingen wird, die bisher die Mitwirkung der französischen gelehrten Welt auf unserem Gebiete so erfolgreich

niedergehalten haben, darf allerdings bezweifelt werden, aber da diese Faktoren vermutlich „Immortels", sicher aber nicht unsterblich sind, so handelt es sich in letzter Linie nur um eine Frage der Zeit.

Zur Vorbereitung des Bodens und für eine spätere ausgedehnte Wirksamkeit ist das Werk Henris aber mit aller Sympathie zu begrüssen. Für unsere einheimischen Leser wird in Anbetracht unserer vortrefflichen Literatur eine ins einzelne gehende Würdigung des Buches nicht erforderlich sein. Es genügt, zu bemerken, dass es vollständig modern und unseren heutigen Anschauungen entsprechend geschrieben ist. Auch die Anwendung der theoretischen Lehren auf die reine Chemie und die Biologie sind gründlich berücksichtigt.

Einwendungen sind höchstens gegen einige Aeusserlichkeiten zu erheben. So schreibt der Verfasser z. B. Cupri-Ion mit Cu_{++}, was sich namentlich in einer Formel neben anderen $+$-Zeichen sehr schwerfällig und unübersichtlich macht und der Ostwaldschen Schreibweise $Cu^{\cdot\cdot}$ gegenüber wesentlich unterlegen ist. Ferner schreibt er die Wärmeeinheit Kilo-Joule mit „*J*", was wegen der Verwechselbarkeit mit dem Symbol für Jod durch „*kj*" ersetzt werden sollte.

In den Bezeichnungen der Elektrolyt-Leitfähigkeits-Grössen wäre es im Interesse internationaler Verständlichkeit wohl auch erwünscht und zweckmässig gewesen, wenn sich der Verfasser an die von Kohlrausch und Holborn durchgeführte und jetzt wohl bei uns allgemein adoptierte Bezeichnungsweise streng gehalten hätte.

Abgesehen von diesen kleinen Aeusserlichkeiten ist dem Buche aber nur Gutes nachzusagen, und wir müssen ihm daher wünschen, dass es in seinem Vaterlande das Ziel, das es verfolgt, fördern möge. R. A.

Die Wissenschaft 8: **Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie.** Von Prof. Dr. A. Werner-Zürich. XII und 189 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1905. Preis geh. 5 Mk., in Leinwand geb. 5,80 Mk.

Jedem Chemiker wird diese prächtige Monographie willkommen sein, die das wissenschaftliche Glaubensbekenntnis eines unserer ideenreichsten Anorganiker und, wie sich hier zeigt, gleichzeitig eines der besten Kenner der komplexen Verbindungen darstellt. Für den Versuch einer anorganischen Konstitutionslehre und einer einheitlichen Systematik der anorganischen Verbindungen, wie er hier vorliegt, ist sicherlich keiner berufener, wie der Verf., der zunächst für ein beschränktes Gebiet von Verbindungen eine Systematik geschaffen hat und die dort gewonnenen Anschauungen nun zu verallgemeinern bestrebt ist. Die Behandlung zerfällt in drei Hauptabschnitte: Die Elemente und ihre Systematik, Verbindungen erster Ordnung und die Lehre von der Valenz, Verbindungen höherer Ordnung und die Lehre von der Koordination. Als Motto setzt der Verf. sehr passend einen Ausspruch Blomstrands voran: „Es ist die Hauptaufgabe der neueren Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molekular aufgefassten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungskapazität der Grundstoffe zu erklären" (Chemie der Jetztzeit **1869**, 127). Zur Erreichung dieses Zieles ist besonders wichtig das Studium der Verbindungen „höherer Ordnung", wie sie zuerst Berzelius in seiner elektrochemischen Theorie, nicht (wie Verf. S. 40 angibt) Blomstrand, bezeichnet hat.

Der Hauptpunkt der Anschauungen des Verf. ist seine Unterscheidung zwischen graduell verschiedenen Haupt- und Nebenvalenzen, deren erstere die Verbindungen mit Elektron und diejenigen erster Ordnung zu Wege bringen, während die anderen die Molekular- oder Koordinationsverbindungen zusammenhalten. Gegen diese Anschauungen ist der Berichterstatter allerdings zu sehr durch abweichende eigene Ideen eingenommen, als dass er hier dazu Stellung nehmen möchte; die Wernerschen Anschauungen gehen neben zahlreichen Berührungspunkten oft sehr weit von jenen Ideen ab und es muss natürlich dem Urteil der wissenschaftlichen Welt überlassen bleiben, wem man folgen will. Soll man z. B., wie der Verf. will, die Valenz als von der Temperatur abhängig ansehen? Die Affinität, natürlich! Aber die Valenz? Dann müssten ja bei bestimmten Temperaturen sprungweise Aenderungen eintreten! Der eine Einwand kann jedenfalls gegen den Verf. ohne Parteilichkeit erhoben werden: Wer die feineren chemischen Affinitätsäusserungen verfolgen will, der darf sich nicht nur an die in fester Form isolierten Verbindungen halten, sondern muss auch die berücksichtigen, welche in den Lösungen bestehen und durch die Wirkungen derselben Kräfte hervorgebracht werden. Doch es ist hier nicht der Ort für eingehende Erörterungen. Dass solche aber in Fülle durch den Inhalt angeregt werden, ist in den Augen des Ref. ein besonderer Vorzug des Buches. Seine völlig originale Auffassungsweise, die zahlreichen Hinweise auf bisher kaum beachtete innere oder äussere Analogieen der Verbindungen, die mannigfachen Zusammenstellungen von Doppelsalztypen und anderen komplexen Verbindungen, in denen der Verf. ein Kenner wie wohl kein anderer ist, geben dem Buch einen hervorragenden Wert, auch wenn man sich den theoretischen Ansichten des Verf. gegenüber ablehnend verhalten sollte. Sehr willkommen ist auch die zusammenhängende Darstellung der Systematik der Ammin- und Aquosalze, in deren Mannigfaltigkeit die Theorie des Verf. mit grossem Erfolg Ordnung und Uebersichtlichkeit gebracht hat. Zweifel hegt der Ref. allerdings, ob die vorwiegend auf formalen Analogieen gegründeten Ansichten stand halten werden, gegenüber der Mannigfaltigkeit von Verbindungen, wie sie zum Vorschein kommt, wenn man all die verschiedenen Stufen, z. B. der Kristallwasserverbindungen, ohne Bevorzugung eines bestimmten Typus als gleichberechtigt betrachtet und wenn all die in Lösung nachzuweisenden losen Verbindungen mitberücksichtigt.

Doch genug der Fragen. Das eine bleibt gewiss, dass dieses Buch die weiteste Beachtung verdient und für die Geschichte der Valenztheorie ein bleibendes Dokument bedeutet. R. A.

Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiete der Elektrotherapie und Radiologie und verwandter Disziplinen der medizinischen Elektrotechnik. Herausgegeben von Dr. Hans Kurella, Breslau, und Prof. Dr. A. v. Luzenberger, Neapel. Heft 4: **Die Ionen- oder elektrolytische Therapie.** Von Dr. Stephan Leduc, Professor an der École de Médecine in Nantes. Mit 26 Abbildungen und Kurven. 47 Seiten. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1905. Preis 1,50 Mk.

Das Heftchen behandelt einen in Deutschland noch wenig bekannten und bis vor kurzem sehr skeptisch betrachteten Gegenstand, die Einführung von Ionen in den Organismus durch die unverletzte Haut auf elektrolytischem Wege. Referent hatte Gelegenheit, der Wiederholung eines Fundamentalversuches über diese Frage beizuwohnen: Zwei Kaninchen werden „in Serie" in denselben Stromkreis geschaltet; bei dem einen Tier ist die Anode mit Strychninsalzlösung getränkte Gaze, die Kathode mit Kochsalzlösung getränkte, bei dem anderen Tiere umgekehrt. Das erstere Kaninchen — bei dem die Strychnin-Ionen mit dem positiven Strom in den Körper wandern — wird von typischen Strychninkrämpfen befallen, das zweite bleibt unbeeinflusst. Umgekehrt wirkt eine Cyankaliumlösung nur als Kathode giftig. Derartige Wirkungen sind

vom Verf. und seiner Schule in der mannigfachsten Weise für therapeutische Zwecke verwertet worden; ganz besonderer Erfolg wird der Einführung von Zink-Ionen zum Zwecke lokaler Heilungen zugeschrieben. Inwieweit sich die Hoffnungen des Verf. auf allgemeine Einführung dieser neuen Therapie erfüllen werden, muss der klinischen Erfahrung überlassen bleiben.

Für den Elektrochemiker von besonderem Interesse sind die zahlreichen Versuche über den Widerstand des menschlichen Körpers, dessen grosse Schwankungen früher dem Zustande der Haut zugeschrieben wurden, während der Verf. recht überzeugend nachweist, dass es im wesentlichen auf die Zusammensetzung der Elektrodenlösungen ankommt. Die nach der Methode des Verf. erhaltenen Stromkurven sollen unmittelbar die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ionen in den Körperflüssigkeiten angeben, dabei aber auch feine, individuelle Unterschiede aufweisen.

Bedauerlich ist der fast gänzliche Mangel an genauen Citaten, die dem Leser die Orientierung über die sonstige Literatur dieses Gebietes erleichtern könnten. Einige Fehler sind wohl dem nicht genannten Uebersetzer zuzuschreiben. F. A.

Chemie in Küche und Haus. Von Professor **Abel.** (Aus „Natur und Geisteswelt“, Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens, 76. Bändchen.) Verlag von B. G. Teubner, Leipzig. VI und 162 S. 8. Preis geh. 1 Mk., geb. 1,25 Mk.

In neuester Zeit macht sich das erfreuliche und eifrige Unterstützung verdienende Bestreben immer mehr geltend, welches chemische Kenntnisse möglichst in der Laienwelt zu verbreiten; besonders die grossen Tageszeitungen berichten heutzutage, was sie früher nicht taten, sorgfältig über alle neuen Errungenschaften der chemischen Wissenschaft und Technik. Leider fehlt es bei vielen Laien an der genügenden chemischen und naturwissenschaftlichen Vorbildung, und deshalb sind Bücher, die diese zu vermitteln imstande sind, im höchsten Grade erwünscht. Das vorliegende Buch wendet sich speziell an die Hausfrau, gibt zunächst einen kurzen Abriss über allgemeine Chemie und behandelt die wichtigsten Elemente und wichtigsten Verbindungen. Der zweite, spezielle Teil beschäftigt sich ausschliesslich mit der Anwendung der Chemie auf Haushaltungsfragen. In diesem wird alles erörtert, was sich auf Zubereitung und Wertung der Nahrungsmittel bezieht. Zunächst werden das Feuer, die Küche, die Küchengeschirre behandelt, Heizmaterialien und Heizung, Leuchtmaterialien und Beleuchtung. Dann wendet sich Verf. der eigentlichen Ernährung zu. Tierische und pflanzliche Nahrungsmittel, insbesondere deren Gewinnung, Konservierung und Zubereitung werden behandelt, ebenso die Genussmittel: Gewürze, alkoholhaltige und alkoholfreie, warme und kalte Getränke. Schliesslich kommen noch die physiologischen Vorgänge zur Sprache: Verdauung und Blut, Blutbildner und Fettbildner werden behandelt. — Die Darstellung ist klar und durchweg exakt, und das Buch kann durchaus empfohlen werden. Nur einige Stellen hat Referent gefunden, die nach seiner Meinung mit ebensoviel Klarheit exakter hätten dargestellt werden können, so z. B. Seite 18: Es ist nicht richtig, dass der Sauerstoff in verflüssigtem Zustande in schmiedeeisernen Bomben zum Versand kommt. Seite 32: Dass Wasser dadurch weicher wird, weil es durch Abdunstung kohlensauren Kalk verliert, ist nicht richtig, der Prozentgehalt an Gelöstem kann höchstens dadurch steigen. Seite 43: Verf. sagt hier, dass das Lösungsvermögen des Wassers für Luft abhängig von der Stärke des Luftdruckes ist, und „daher sind Alpseen, die 1600 bis 1900 m über dem Meere liegen, ohne Luft“. Das ist natürlich nicht richtig, sondern muss heissen: enthalten weniger Luft. H. D.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

Die Buchhandlung von Ludwig Fritsch in München sandte uns ihren diesjährigen polytechnischen Katalog, eine Auswahl von technischen und wissenschaftlichen Büchern (Preis 20 Pf.). Der Katalog zerfällt in neun Hauptabteilungen: Naturwissenschaften, Mathematik und Mechanik, Hochbau, Kunst und Kunstgewerbe, Ingenieurwissenschaften, mechanische und chemische Technologie, Kalender, Zeitschriften, Verschiedenes.

Max Dreverhoff in Dresden sandte eine Preisliste über Filtrierpapier mit Mustern von schnell filtrierendem Papier „Rapid“ und dem sogen. „Baryt-Filter“, welch letzteres so heisst, weil es feine Niederschläge, wie Baryt u. s. w., auch Bazillen zurückhält. Von beiden Sorten gibt es auch quantitative Filter.

Die Buchhandlung von H. Welter (Paris, 4 rue Bernard Palissy) sandte uns Heft 23, Jahrgang 26 ihrer Zeitschrift „Der antiquarische Büchermarkt“ mit Aufzählung der verkäuflichen Büchersammlungen von Victor de Luynes und Dr. Wassermann.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft sandte uns eine illustrierte Abhandlung über die von ihnen eingerichteten elektrischen Anlagen auf Gaswerken.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Basel. Dr. W. J. Müller habilitierte sich für physikalische Chemie, Dr. M. Grossmann für Mathematik.

Berlin (Universität). Dr. A. Byk habilitierte sich für Chemie.

Heidelberg. Die naturwissenschaftliche Fakultät verlieh den Victor Meyer-Preis für 1905 dem Chemiker Dr. E. Stern für seine Untersuchungen über chemische Kinetik der Benzoïnsynthese.

Paris. Für das chemische Universitätslaboratorium soll ein neues Gebäude errichtet werden.

Wien (Universität). Die Londoner meteorologische Gesellschaft ernannte den Physiker Prof. Dr. J. M. Pernter zum Ehrenmitglied.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 2. März 1906. Nr. 9. (S. 141—172.)

ELEKTROLYSE DER ALKALISALZE DER ORGANISCHEN SÄUREN. IV[1]).

Von *Julius Petersen.*

1. Aethylmethylessigsäure.

Das benutzte Präparat war durch die Acetessigester-Synthese dargestellt Eine schwach saure 25 prozentige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit einer Stromstärke von $^1/_2$ Amp. bei 0^0 auf gewöhnliche Weise elektrolysiert, indem die durch den Strom verbrauchte Säure in Intervallen von 2 bis 3 Stunden ersetzt wurde; der Elektrolyt war also stets schwach sauer. Nach 116 Stunden, also 58 Amp.-Stunden, war die vorrätige Säure (etwa 160 g) verbraucht. Die während der Elektrolyse entwickelten Gase wurden erst durch zwei Absorptionsflaschen mit Schwefelsäure (zwei Raumteile Schwefelsäure + ein Raumteil Wasser), darauf durch eine Flasche mit Natriumhydroxyd und endlich durch eine Flasche mit Brom geleitet. Die Waschflaschen mit Schwefelsäure sollten das eventuell gebildete Isobutylen absorbieren, während das Brom die übrigen Olefine zurückhalten sollte.

Vorausgesetzt, dass die Elektrolyse normal verlaufen würde, konnten folgende Vorgänge erwartet werden:

I. $2\,C_4H_9COOH = 2\,C_4H_9COO + H_2$,

II. $2\,C_4H_9COO + H_2O = 2\,C_4H_9COOH + O$,

III. $2\,C_4H_9COO = (C_4H_9)_2 + 2\,CO_2$,

IV. $2\,C_4H_9COO = C_4H_9COOC_4H_9 + CO_2$,

V. $2\,C_4H_9COO = C_4H_9COOH + C_4H_8$,

indem $C_4H_9 = CH_3CH_2CH(CH_3)$.

Von den so gebildeten Produkten mussten das Oktan und der Ester im ausgeschiedenen Oel und die Butylene in den entwickelten Gasen gesucht werden.

Untersuchung des ausgeschiedenen Oels.

Nachdem das ausgeschiedene Oel (etwa 28 g) gewaschen und darauf entwässert war, wurde die Verseifungszahl bestimmt. Diese Bestimmung gab das Resultat 202, was etwa 57 % Ester im Oel bedeutet, vorausgesetzt, dass der Ester die Zusammensetzung $C_4H_9COOC_4H_9$ hat (oder die einer Isomeren). Das Oel wurde nun destilliert und im höchstsiedenden Destillat (165 bis 170^0) die Verseifungszahl bestimmt. Sie gab 277 oder 78 % Ester; es gelang also nicht, den Ester zu isolieren. Mit dem Reste des Destillates (etwa 3 g) wurde aber eine möglichst vollständige Verseifung mittels einer wässerigen Kaliumhydroxydlösung in zugeschmolzenem Rohre ausgeführt, indem das Rohr nach zwölfstündiger Erwärmung auf 110^0 mehrere Tage bei einer Temperatur von etwa 50^0 gehalten wurde. Darauf wurde der Alkohol und das Oktan abdestilliert, das Destillat zu 50 ccm mit Wasser verdünnt und in einem Scheidetrichter ein paar Stunden sich selbst überlassen. Die wässerige Lösung wurde dann vom ausgeschiedenen Oktan getrennt, mit 2 g Kaliumdichromat und 15 ccm verdünnter Schwefelsäure drei Stunden unter Rückflusskühlung erwärmt, worauf die gebildete Säure abdestilliert wurde. Das Destillat wurde nun mit Silberoxyd digeriert und die filtrierte Lösung des Silbersalzes etwas eingedampft. Während der Abkühlung kristallisierte dann ein Silbersalz aus, das einen Silbergehalt von 64,56 % zeigte (Silberacetat enthält 64,67 % *Ag*).

0,2980 g Silbersalz gaben 0,1924 g Silber oder 64,56 % *Ag*.

Da nun von den vier Butylalkoholen sowohl Trimethylkarbinol als auch Methyläthylkarbinol bei der Oxydation Essigsäure liefern können, unternahm ich eine Destillation der elektrolysierten Lösung, da sich vermuten liess, dass hierin, wie gewöhnlich, derselbe Alkohol wie im ausgeschiedenen Ester vorhanden sein würde. Es gelang mir auch, durch wiederholte Destillationen mit Kaliumkarbonat etwa 10 ccm Alkohol zu isolieren. Der Alkohol war in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, sein Siedepunkt lag zwischen 80 und 90^0 und bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde eine Säure gebildet, deren Silbersalz 64,60 % *Ag* enthielt. Ich halte es deshalb für sichergestellt, dass der gebildete Alkohol Trimethylkarbinol und der Ester Trimethylkarbinoläthylmethylacetat ist.

Das unter 165^0 aufgefangene Destillat wurde durch Kochen mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Kaliumhydroxyd vollständig verseift und darauf mit so viel Wasser verdünnt, dass das Oktan ausgeschieden wurde. In einem Scheidetrichter wurde die wässerige Lösung des gebildeten Kaliumsalzes vom Oktan getrennt, worauf dieses nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destilliert wurde. Es gelang mir nicht, den Siedepunkt mit Sicherheit festzustellen, weil die vorhandene Menge des Oktans nur sehr gering war, doch destillierte es bei etwa 120^0 über und war zufolge der ganzen Darstellungsweise unzweifelhaft hauptsächlich 3,4-Dimethylhexan, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$.

1) I, II und III in Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 99, 295 und 698.

Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes der im Ester vorhandenen Säure wurde mit Salpetersäure neutralisiert und dann mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag wurde aus kochendem Wasser umkristallisiert und analysiert; gefunden wurde 51,71 % *Ag*, was mit dem berechneten Werte für den Silbergehalt des Silberäthylmethylacetat, nämlich 51,65, übereinstimmt.

0,2574 g Silbersalz gaben 0,1331 g Silber, oder 51,71 % *Ag*.

Untersuchung der entwickelten Gase.

In den Absorptionsflaschen mit Schwefelsäure war nichts absorbiert oder so wenig, dass es nicht nachgewiesen werden konnte; also ist Isobutylen in nennenswerter Menge bei der Elektrolyse nicht gebildet worden. In der Bromflasche dagegen war eine recht beträchtliche Menge Bromid gebildet worden; in nicht gereinigtem Zustande etwa 100 g. Nachdem das Bromid gewaschen und getrocknet war, wurde es destilliert, alles ging bei etwa 160° über und das spezifische Gewicht war bei 15° 1,809. Ferner wurden zwei Brombestimmungen ausgeführt, die folgende Resultate gaben:

	I	II	Als $C_4H_8Br_2$ berechnet:
Br	74,34 %	74,21 %	74,07 %

I. 0,3879 g Bromid verbrauchten nach dem Glühen mit Marmorkalk, in Salpetersäure gelöst, 35,63 ccm einer Lösung von Silbernitrat, wovon 10 ccm 0,08093 g Brom entsprachen.

II. 0,2986 g Bromid verbrauchten 27,38 ccm derselben Lösung.

Aus diesen Tatsachen geht es mit vollkommener Sicherheit hervor, dass das gebildete Olefin β-Butylen, $CH_3CH:CHCH_3$, ist.

Gasanalysen.

Die entwickelten Gase bestehen also, ausser Kohlensäure, die nicht bestimmt wurde, aus Sauerstoff, Wasserstoff und β-Butylen, die gewöhnliche Weise bestimmt wurden.

Tabelle 1a.

Ampère:	20 prozentige Lösung; etwa 0° C.				
	0,5	1,5	2,5	4,0	6,0
β-Butylen	25,15	26,15	26,95	30,50	31,05
Sauerstoff	0,15	0,10	0,10	0,15	0,15
Wasserstoff . . .	74,70	73,75	72,95	69,35	68,80

Tabelle 2a.

Proz. Salz in Lösung:	1,5 Amp.; etwa 0° C.				
	30	20	10	5	2
β-Butylen	26,95	26,15	33,20	34,00	33,00
Sauerstoff	0,10	0,10	0,55	1,25	1,55
Wasserstoff . . .	72,95	73,75	66,25	64,75	65,45

Tabelle 1b.

Ampère:	20 prozentige Lösung; etwa 0° C.				
	0,5	1,5	2,5	4,0	6,0
Wasserstoff = 100					
β-Butylen	33,67	35,46	36,94	43,98	45,13
Sauerstoff	0,20	0,14	0,14	0,22	0,22

Tabelle 2b.

Proz. Salz in Lösung:	1,5 Amp.; etwa 0° C.				
	30	20	10	5	2
Wasserstoff = 100					
β-Butylen	36,94	35,46	50,11	52,51	50,42
Sauerstoff	0,14	0,14	0,83	1,93	2,37

Die benutzten Elektroden waren wie gewöhnlich von etwa 15 qcm Oberfläche (einseitig).

Aus den Tabellen ergibt sich, dass die entwickelten Butylenmengen wachsen sowohl mit der Stromdichte, als auch mit der Verdünnung der Salzlösung; dagegen hat nur die Verdünnung eine merkliche Einwirkung auf die Sauerstoffmenge, indem diese deutlich mit zunehmender Verdünnung der Lösung wächst.

Indem ich im übrigen auf eine frühere Arbeit [1]) hinweise, werde ich zum Schluss die Resultate der Gasanalysen zusammenstellen, die ich bei meinen Untersuchungen der vier isomeren Valeriansäuren gewonnen habe.

Tabelle 1.
Butylene.

Ampère	20 prozentige Lösung; etwa 0° C.				
	0,5	1,5	2,5	4,0	6,0
Wasserstoff = 100					
Normale Valeriansäure	16,69	16,54	18,85	22,35	28,17
Isovaleriansäure . . .	25,37	24,58	30,30	32,43	38,21
Aethylmethylessigsäure	33,67	35,46	36,94	43,98	45,13
Trimethylessigsäure .	51,91	55,78	57,34	68,61	58,68

Tabelle 2.
Butylene.

Proz. Salz in Lösung:	1,5 Amp.; etwa 0° C.				
	30	20	10	5	2
Wasserstoff = 100					
Normale Valeriansäure	12,27	16,54	20,57	33,99	33,40
Isovaleriansäure . .	23,26	24,58	38,11	32,86	21,01
Aethylmethylessigsäure	36,94	35,46	50,11	52,51	50,42
Trimethylessigsäure .	53,07	55,78	50,49	30,03	2,44

Aus Tabelle 1 geht es deutlich hervor, dass die Butylenmenge für alle vier Valeriansäuren mit der Stromdichte wächst, aber die Mengen, die die einzelnen Säuren bei einer bestimmten Stromdichte entwickeln, sind höchst verschieden.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 315 (1900).

Die Trimethylessigsäure gibt immer die grösste Menge, dann kommen Aethylmethylessigsäure, Isovaleriansäure und zuletzt die normale Säure.

Tabelle 2 zeigt die Verhältnisse bei konstanter Stromdichte und verschiedener Konzentration. Die Verhältnisse sind hier weit weniger regelmässig; für alle vier Säuren scheinen die entwickelten Butylenmengen ein Maximum bei einer bestimmten Verdünnung zu erreichen und dann bei fortgesetzter Verdünnung abzunehmen. Die Maxima treffen aber bei höchst verschiedenen Konzentrationen ein.

Tabelle 3.
Sauerstoff.

Ampère:	20 prozentige Lösung; etwa 0° C.				
	0,5	1,5	2,5	4,0	6,0
Wasserstoff = 100					
Normale Valeriansäure	0,41	0,35	0,48	0,43	0,45
Isovaleriansäure . .	0,88	0,82	0,59	0,47	0,49
Aethylmethylessigsäure	0,20	0,14	0,14	0,22	0.22
Trimethylessigsäure .	0,53	0,47	0,39	0,59	0,56

Tabelle 4.
Sauerstoff.

Proz. Salz in Lösung:	1,5 Amp.; etwa 0° C.				
	30	20	10	5	2
Wasserstoff = 100					
Normale Valeriansäure	0,34	0,35	0,42	2,25	1,28
Isovaleriansäure . .	0,81	0,82	4,34	16,50	30,73
Aethylmethylessigsäure	0,14	0,14	0,83	1,93	2,37
Trimethylessigsäure .	0,54	0,47	1,14	1,98	41,24

Wie die Tabellen 3 und 4 zeigen, sind die entwickelten Sauerstoffmengen von den angewandten Stromdichten fast ganz unabhängig; dagegen übt die Konzentration der Lösung einen bisweilen sehr starken Einfluss aus, besonders gilt dieses von der Isovaleriansäure und von der Trimethylessigsäure.

2. Laurinsäure.

Schon die wässerige Lösung des Kaliumkapronats schäumt ziemlich heftig während der Elektrolyse [1]), aber bei der Laurinsäure und den höheren Gliedern der Fettsäuren sind die Verhältnisse noch unangenehmer und ausserdem ist die Löslichkeit der Salze bei niederer Temperatur ziemlich gering. Meine Versuche, eine Elektrolyse der Kaliumsalze von diesen Säuren durchzuführen, misslangen deshalb auch, solange ich die gewöhnlichen Versuchsbedingungen einzuhalten versuchte, also eine schwach saure wässerige Lösung bei etwa 0° elektrolysierte. Dagegen liess sich die Elektrolyse der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure ohne geringste Schwierigkeit bei Anwendung von verdünnt-alkoholischen Lösungen und bei passender Erwärmung durchführen.

15 g Laurinsäure wurden durch Erwärmen mit etwa 5 g Kaliumkarbonat und 75 ccm Wasser neutralisiert, dann wurden 50 ccm Alkohol (96°) und noch 5 g Laurinsäure zugesetzt. Die Lösung wurde nun in ein Becherglas von 300 ccm Inhalt gebracht und nachdem die Temperatur bis 45° C. gesunken war, wurde ein Strom von 0,84 Amp. mittels zweier gleich grosser Platinelektroden (3 × 5 cm) durch die Lösung geschickt; unter den gegebenen Versuchsbedingungen hält sich dann die Temperatur wegen der Stromwärme auf 45 bis 50°. Während der Elektrolyse wurde nun ein Oel oben ausgeschieden, und da es aus den Untersuchungen der Proben, die von Zeit zu Zeit aus der Lösung genommen wurden, hervorging, dass etwa 3 g Laurinsäure in der Stunde verbraucht wurden, setzte ich der Lösung zweistündlich etwa 6 g Laurinsäure (in heissem Alkohol gelöst) hinzu und fuhr so fort, bis 40 g Laurinsäure verbraucht waren. Die Elektrolyse hatte dann $14^1/_4$ Stunden gedauert und es hatte sich eine beträchtliche Oelmenge ausgeschieden, die durch die Abkühlung nun zu einem festen Kuchen erstarrte. Dieser wurde mit einer Kaliumkarbonatlösung gekocht, um eventuell darin aufgelöste Laurinsäure zu entfernen; darauf wurde er mit Wasser so viele Male gekocht, bis das Wasser keine alkalische Reaktion mehr annahm. Der so behandelte Kuchen wog in trockenem Zustande 29 g.

Bei der Untersuchung des gereinigten Kuchens wurde zuerst festgestellt, dass er kein Olefin enthielt, indem seine ätherische Lösung durch Zusatz von einigen Tropfen einer ätherischen Bromlösung dauernd gefärbt wurde.

Bei einer Bestimmung der Verseifungszahl wurde eine solche Menge Kaliumhydroxyd verbraucht, die 4,4 % Ester entsprechen würde, wenn der Ester — in Analogie mit den Verhältnissen bei den bisher untersuchten fetten Säuren — $C_{11}H_{23}COOC_{11}H_{23}$ wäre.

Hauptsächlich wird also bei der Elektrolyse ein Grenzkohlenwasserstoff gebildet, und dass dieser das erwartete Dokosan, $C_{22}H_{46}$, ist, wurde auf folgende Weise näher dargetan. Ein Teil des Kuchens wurde mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Kaliumhydroxyd gekocht, um den Ester vollständig zu verseifen. Dann wurde durch Wasserzusatz der so gereinigte Kuchen wieder ausgeschieden und durch mehrmaliges Kochen mit reinem Wasser ausgewaschen. Endlich wurde in siedendem Alkohol gelöst (1 Teil Dokosan löst sich in etwa 25 Teilen siedendem Alkohol) und die Lösung zur Kristallisation hingestellt. Die so ausgeschiedenen schuppenförmigen Kristalle zeigten dann den

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 318 (1900).

von F. Krafft[1]) angegebenen Schmelzpunkt $44,4^0$.

Die Gleichungen

I. $2\,C_{11}H_{23}COOH = 2\,C_{11}H_{23}COO + H_2$,
II. $2\,C_{11}H_{23}COO + H_2O = 2\,C_{11}H_{23}COOH + O$,
III. $2\,C_{11}H_{23}COO = C_{22}H_{46} + 2\,CO_2$

drücken deshalb im wesentlichen die stattgefundenen Umsetzungen aus, während die Reaktion

$2\,C_{11}H_{23}COO = C_{11}H_{23}COOC_{11}H_{23} + CO_2$

wahrscheinlich gar nicht vor sich geht, trotz der gefundenen Verseifungszahl; es liegt näher, anzunehmen, dass bei der hohen Temperatur die Laurinsäure auf den Aethylalkohol unter Bildung von laurinsaurem Aethyl (Gleichung II entsprechend) reagiert. Unter allen Umständen ist die Esterbildung von ganz untergeordneter Bedeutung.

Vorausgesetzt, dass nur Dokosan entsteht, könnten aus 40 g Laurinsäure 31 g Dokosan gewonnen werden. Nun wog der ausgeschiedene, mehrmals gewaschene (was nicht ganz ohne Verlust vor sich gehen kann) Kuchen 29 g mit einem Inhalt von 4,4 % $C_{11}H_{23}COOC_{11}H_{23}$ oder wahrscheinlicher 2,9 % $C_{11}H_{23}COOC_2H_5$, was in guter Uebereinstimmung mit den obenstehenden Gleichungen ist.

Dass die Umsetzung nach Gleichung II in hohem Grade stattfindet, wird leicht aus folgender Betrachtung hervorgehen. Nach den Gleichungen I und III allein würden 40 g Laurinsäure in

$$\frac{96540 \times 40}{200 \times 3600} = 5{,}36 \text{ Amp.-Stunden}$$

verbraucht werden. Nun wurden aber $14^1/_4 \times 0{,}84 = 11{,}97$ Amp.-Stunden verbraucht, also absorbiert der Vorgang der Gleichung II mehr als die Hälfte der angewandten Strommenge, wenn von der eventuellen Esterbildung abgesehen wird.

Dokosan lässt sich also sehr leicht durch Elektrolyse von laurinsaurem Kalium darstellen, wenn die oben beschriebenen Versuchsbedingungen innegehalten werden; die Materialausbeute ist etwa 90 %, während die Stromausbeute nur etwa 45 % ist.

3. Myristinsäure.

15 g Myristinsäure wurden durch Erhitzen mit etwa $4^1/_2$ g Kaliumkarbonat, 75 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol neutralisiert und in Lösung gebracht. Nachdem noch 6 g Myristinsäure zugesetzt waren, wurde die Lösung elektrolysiert unter ganz denselben Bedingungen, wie unter Laurinsäure beschrieben, nur wurde die Stromstärke auf 0,96 Amp. und die Temperatur auf etwa 55 bis 60^0 gehalten. Die Elektrolyse dauerte $11^1/_3$ Stunden oder also $11^1/_3 \times 0{,}96 = 10{,}88$ Amp.-Stunden, wobei 35 g Myristinsäure verbraucht wurden.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 1718 (1882).

Der gebildete Kuchen wog nach einmaligem Kochen mit Kaliumkarbonatlösung und dreimaligem Kochen mit Wasser 26 g in getrocknetem Zustand. Eine Bestimmung der Verseifungszahl zeigte einen Gehalt von 3,75 % $C_{13}H_{27}COOC_2H_5$ (vergl oben). Es ist also gebildet $26 \div 26 \times 0{,}0375 = 25{,}03$ g Hexakosan, oder die Materialausbeute ist $2503 : 28{,}1 = 89{,}1$ % gewesen, da die verwendeten 35 g Myristinsäure theoretisch 28,1 g Hexakosan hätten geben können.

Die Stromausbeute ist dagegen nur

$$\frac{2 \times 96540 \times 25{,}03 \times 100}{366 \times 3600 \times 10{,}88} = 33{,}7\ \%.$$

Die Elektrolyse wird also im wesentlichen durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

I. $2\,C_{13}H_{27}COOH = 2\,C_{13}H_{27}COO + H_2$,
II. $2\,C_{13}H_{27}COO + H_2O = 2\,C_{13}H_{27}COOH + O$,
III. $2\,C_{13}H_{27}COO = C_{26}H_{54} + 2\,CO_2$.

Das gereinigte (siehe unter Dokosan) und aus Alkohol mehrmals umkristallisierte Hexakosan zeigte den Schmelzpunkt $56{,}6^0$. Es ist viel schwerer löslich in Alkohol als Dokosan; in Benzol ist es leicht löslich und kristallisiert aus dieser Lösung in grossen, schuppenförmigen Kristallen.

4. Palmitinsäure.

Das aus 15 g Palmitinsäure gebildete Kaliumsalz wurde bei etwa 70^0 mit einer Stromstärke von 0,98 Amp. elektrolysiert, indem im übrigen die oben beschriebenen Versuchsbedingungen innegehalten wurden. Nach dem Verbrauch von 35 g Säure war die angewandte Strommenge $11 \times 0{,}98 = 10{,}78$ Amp.-Stunden. Der gereinigte Kuchen wog 26,1 g und enthielt 2,8 % $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$. Die Ausbeuten werden hiernach

$$(26{,}1 \div 26{,}1 \times 0{,}028) : 28{,}8 \times 100 = 88{,}1\ \%$$

Materialausbeute

und

$$\frac{2 \times 96540 \times 25{,}4 \times 100}{422 \times 3600 \times 10{,}78} = 30\ \% \text{ Stromausbeute.}$$

Folgende Gleichungen drücken also den Vorgang der Elektrolyse ziemlich sicher aus:

I. $2\,C_{15}H_{31}COOH = 2\,C_{15}H_{31}COO + H_2$,
II. $2\,C_{15}H_{31}COO + H_2O = 2\,C_{15}H_{31}COOH + O$,
III. $2\,C_{15}H_{31}COO = C_{30}H_{62} + 2\,CO_2$.

Das vom Ester gereinigte und aus Aether oder Benzol umkristallisierte Triakontan zeigte den Schmelzpunkt $66{,}1^0$.

5. Stearinsäure.

Die Elektrolyse wurde hier bei etwa 75^0 und mit 0,98 Amp. ausgeführt. 40 g Stearinsäure wurden verbraucht und dazu eine Strommenge von $10{,}3 \times 0{,}98 = 10{,}09$ Amp.-Stunden. Der gereinigte Kuchen wog 25,3 g und enthielt 2,04 % $C_{17}H_{35}COOC_2H_5$, woraus berechnet wird

$(25,3 \div 25,3 \times 0,0204) : 33,7 \times 100 = 73,6\,\%$
Materialausbeute

und

$\frac{2 \times 96540 \times 24,8 \times 100}{478 \times 3600 \times 10,09} = 27,6\,\%$ Stromausbeute.

Die Gleichungen

I. $2\,C_{17}H_{35}COOH = 2\,C_{17}H_{35}COO + H_2$,
II. $2\,C_{17}H_{35}COO + H_2O = 2\,C_{17}H_{35}COOH + O$,
III. $2\,C_{17}H_{35}COO = C_{34}H_{70} + 2\,CO_2$

sind der ziemlich genaue Ausdruck für den Verlauf der Elektrolyse.

Das sorgfältig gereinigte und mehrmals aus Aether umkristallisierte Tetratriakontan zeigte den Schmelzpunkt 72,9°.

Die oben angegebenen Ausbeuteprozente sind zu niedrig ausgefallen, denn bei der Reinigung des Kuchens hat ein Materialverlust stattgefunden.

Schluss.

Die Schmelzpunkte der oben beschriebenen drei neuen Paraffine stehen im besten Einklang mit den von F. Krafft[1]) bestimmten Schmelzpunkten der naheliegenden Homologene, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Schmelzpunkt
Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$ . . .	51,1°,
Hexakosan, $C_{26}H_{54}$ . . .	56,6°,
Heptakosan, $C_{27}H_{56}$ . . .	59,5°,
Triakontan, $C_{30}H_{62}$ . . .	66,1°,
Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$ . .	68,1°,
Tetratriakontan, $C_{34}H_{70}$ . .	72,9°,
Pentatriakontan, $C_{35}H_{72}$ . .	74,7°.

Kopenhagen, Elektrochemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

(Eingegangen: 4. Februar.)

1) l. c.

ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON SCHWAMMIGEM ZINN.

Von *D. Tommasi.*

Der Elektrolyseur, mit dessen Hilfe man schwammiges Zinn darstellen kann, ist derselbe wie der für die Entsilberung silberhaltigen Bleies und für die Darstellung von schwammigem Blei gebrauchte[1]). Er besteht aus einer rechtwinkligen Zelle[2]) mit zwei Zinnanoden. In der Mitte zwischen beiden befindet sich die Kathode, eine Kupferscheibe, die sich um eine Achse aus Aluminiumbronze dreht.

Die Scheibe taucht nicht ganz in das Bad, sondern nur ein Segment von ihr, so dass der Niederschlag sich immer abwechselnd in der Flüssigkeit und in der Luft befindet. Die einzelnen Teile der Scheibe geraten nach dem Austritt aus der Flüssigkeit infolge der Rotation zwischen zwei Frottierer in Form beweglicher Schaber. Dieselben haben den Zweck, nicht nur den schwammigen Zinn-Niederschlag von der Kathode zu entfernen, sondern auch die Scheibenoberfläche zu depolarisieren. Die Schaber bestehen aus zwei Bleiblättern, deren Entfernung von der Oberfläche der Scheibe mittels einer einfachen Kurbelvorrichtung geregelt werden kann. Geeignet angeordnete Rinnen nehmen das abgekratzte Zinn auf und führen es durch Wasserspülung in einen weiteren Behälter.

1) Ich möchte daran erinnern, dass dieses Blei eine vorzügliche aktive Masse für Akkumulatoren jeden Systems abgibt, speziell für den von mir beschriebenen Akkumulator.

2) Die Zelle kann aus Schiefer gemacht werden oder aus Holz mit einem wasserdichten inneren Ueberzug (1 Teil Teer, 1 Teil Harz, 3 Teile Guttapercha).

Folgendes ist der Verlauf eines Versuches, um elektrolytisch das schwammige Zinn zu gewinnen. Man schmilzt das Zinn und giesst es in rechtwinklige Formen. Dann hängt man die Platten an metallische Stäbe, welche sich am oberen Teil des Elektrolyseurs befinden.

Jeder dieser Metallstäbe trägt eine Schraube ohne Ende mit Schraubenmutter; an den Enden der Stäbe sind Kontakte angebracht, um die beiden Zinnplatten miteinander und mit dem positiven Pole der Maschine zu verbinden. Diese Anordnung hat den Zweck, nicht allein die Elektroden in bestimmter Entfernung voneinander zu halten, sondern auch eine Annäherung der Platten an die Kathode zu ermöglichen in dem Maasse, wie die Anoden weggefressen werden. Die Kathodenscheibe ist mit dem negativen Pole der Maschine mittels einer metallischen Kontaktbürste verbunden, die an der Welle schleift.

Nachdem der Elektrolyseur montiert ist, giesst man das Bad ein, schliesst den Strom und lässt die Scheibe mit einer Geschwindigkeit, die je nach der Stromdichte verschieden ist, rotieren[1]). Gleich nach Stromschluss beginnt das Zinn sich auf der Scheibe schwammig abzuscheiden. Wenn man den Zinn-Niederschlag für dick genug hält, unterbricht man den Strom und legt die Schaber an. Diese schaben das Zinn von der Oberfläche ab und es fällt in geneigte Wasserrinnen, die es in ein Sieb

1) Je grösser die Rotationsgeschwindigkeit, desto kompakter und weniger schwammig werden solche Metalle, wie *Sn*, *Pb*, *Zn*, *Cu* u. s. w.

aus Metalldrahtnetz bringen. Man lässt das Metall abtropfen und wäscht es. Die Waschflüssigkeit wird verdampft, bis sie die ursprüngliche Konzentration wieder erreicht hat, abgekühlt und in den Elektrolyseur zurückgeführt.

Die zahlreichen Vorteile, die mein Verfahren zur Gewinnung des schwammigen Zinns bietet, lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die Polarisation ist vollkommen unterdrückt: a) Durch die Bewegung der Kathodenscheibe, b) durch die Reibung der Schaber gegen die beiden Oberflächen der Scheibe; diese begünstigt gleichzeitig die Entfernung des Wasserstoffes.

2. Das Zinn, welches sich auf der Scheibe abscheidet, würde sich sehr leicht ablösen und auf den Boden der Zelle fallen, wenn man es nicht fortwährend und sofort nach seiner Abscheidung abschabte. Hieraus ergeben sich noch folgende Vorteile: a) Erhebliche Verringerung des elektrischen Widerstandes des Bades, da man die Anoden der Kathode sehr nahe stellen kann, ohne Kurzschluss befürchten zu müssen; b) erhebliche Ersparnis an Strom, eben wegen dieser Widerstandserniedrigung.

3. Die Dichte der verschiedenen Flüssigkeitsschichten, durch die der Strom hindurchgeht, ist überall dieselbe, dank der Rotation, die die Flüssigkeit rührt und unaufhörlich mischt, und so verhindert, dass die konzentrierte Lösung sich an dem Boden der Zelle sammelt und die obere Lösung an Salz verarmt.

Vor der Kostenrechnung sei noch eine Bemerkung über die Abhängigkeit der erhaltenen Zinnmenge von der Zusammensetzung des Bades gemacht. Wenn man eine 40 prozentige Lösung von $NaOH$ benutzt, so erhält man reichliche Gasentwicklung, aber kein Zinn. Fügt man 4 % Zinn, $SnCl_2$, hinzu, so erhält man einen bräunlichen Niederschlag und die Gasentwicklung wird geringer. Um gute Resultate zu erhalten, muss man entweder ein Bad von $SnCl_2$ benutzen oder eine zehnprozentige Lösung von HCl, am besten aber eine Lösung von $SnCl_2$, der HCl zugefügt ist.

Unter unseren zahlreichen Versuchen gibt folgender ein gutes durchschnittliches Bild über die pro Ampèrestunde und pro Wattstunde erhaltene Zinnmenge. Der Durchmesser der Kathodenscheibe (aus Kupfer) betrug 30 cm; ihr gegenüber standen zwei Zinnanoden. Der Elektrolyt enthielt 5000 g H_2O, 1000 g $SnCl_2$ und 100 g HCl. Mit 40 Amp. und 3 Volt (also 120 Watt) ergaben sich in einer Stunde 76 g Zinn, während nach dem Faradayschen Gesetz 89,5 g hätten abgeschieden werden müssen. Das ist ein Verlust von 13,5 g, gleich etwa 15 %. Pro Pferdekraftstunde ergab sich 380 g gegen 447 berechneter, d. h. eine Wattausbeute von 86,36 %.

(Eingegangen: 1. Februar.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DER MOLYBDÄNSÄURE IN SAURER LÖSUNG.

Von *A Chilesotti.*

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium des „Ro. Museo Industriale Italiano di Torino“.)

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung[1]) über denselben Gegenstand habe ich schon erwähnt, dass diese Versuche in der Absicht angestellt wurden, um mit Hilfe des elektrischen Stromes neue Verbindungen der tieferen Oxydationsstufen des Molybdäns darzustellen. Die Hoffnung, diesen Gedanken verwirklichen zu können, war berechtigt, einerseits durch die erfolgreichen Versuche dieser Art, die über andere ähnliche Elemente ausgeführt worden waren, und anderseits durch die Resultate, die früher von anderen Forschern bei der Elektrolyse der Molybdänverbindungen erhalten wurden.

Es war schon lange bekannt, dass durch elektrolytische Reduktion von Lösungen der Molybdänsäure oder ihrer Salze an der Kathode das metallische Molybdän abgeschieden werden kann, wie es schon im Jahre 1803 von Gahn[1]) bei der Elektrolyse einer Lösung von Ammoniummolybdat beobachtet wurde. Später hat Férée[2]) durch Elektrolyse einer Lösung von Molybdänsäure in HCl mit einer Quecksilberkathode und mit einer kathodischen Stromdichte von 5 Amp/qcm ein Molybdänamalgam erhalten.

Die Bildung des Molybdänamalgams wurde neuerdings auch von Myers[3]) vorgeschlagen, um das Molybdän in schwefelsauren Lösungen des Molybdäntrioxyds elektrolytisch quantitativ zu bestimmen.

Bei der Mehrzahl der früher ausgeführten Versuche wurden aber an der Kathode verschiedene, oft unbestimmte niedere Oxyde des Molybdäns niedergeschlagen oder in Lösung

1) Gazz. Chim. Ital. **33**, 349 (II. Sem. 1903).

1) Gilb. Ann. **14**, 235 (1803); Franz Peters, Angewandte Elektrochemie. Hartlebens Verlag.

2) Compt. rend. **122**, 733 (1896).

3) Am. Chem. Soc. Journ. **26**, 1124—1135 (1904) und Z. f. Elektroch. **11**, 112 (1905).

erhalten. So wird von Grothus[1]) (1806) erwähnt, dass eine Lösung von Molybdänsäure in konzentrierter Schwefelsäure sich durch Einwirkung des elektrischen Stromes an der Kathode blau färbt, und dieselbe Erscheinung wurde auch von Gore[2]) bei der Elektrolyse einer Lösung von MoO_3 in Fluorwasserstoffsäuren beobachtet, sowie von Hampe[3]) bei der elektrolytischen Reduktion der wässerigen Lösung des Molybdänoxychlorides. Später wurde von Marchetti[4]) nachgewiesen, dass dem blauen, von Schucht[5]) und anderen Forschern an der Kathode beobachteten und von ihm bei der Elektrolyse einer salzsauren Lösung erhaltenen Niederschlag die Formel $Mo_3O_8 \cdot 5H_2O$ zukommt. Von Buff[6]) wurde ferner durch Elektrolyse der geschmolzenen Molybdänsäure eine schwarze Verbindung von der Zusammensetzung $MoO_2 + 2MoO_4$ an der Kathode gewonnen. Schwarze oder braune kathodische Niederschläge bilden sich auch, wenn wässerige Lösungen von Molybdaten elektrolysiert werden. So kommt nach Pechard[7]) dem Niederschlag, der durch Elektrolyse von ammoniakalischen Lösungen der Molybdate entsteht, die Formel $MoO_2 \cdot H_2O$ zu, während aus den sauren Lösungen das Dioxyd MoO_2 sich abscheidet. Von Smith[8]) und von Smith und Hopkinson[9]) wurde auch vorgeschlagen, das Molybdän als braunes Hydrat des Sesquioxydes aus der ammoniakalischen oder schwach sauren Lösung des Ammonmolybdates bei 70° quantitativ an der Kathode niederzuschlagen und dann in Form von Molybdänsäureanhydrid zu bestimmen. Diese elektrolytische Bestimmungsmethode wurde später von Lily Gavit Kollock und Edgard F. Smith[10]) verbessert und neuerlich von Chilesotti und Rozzi[11]) näher studiert und für die qualitative Trennung des Molybdäns von den Alkalimetallen angepasst. Es sei noch erwähnt, dass auch von Hampe[12]) bei der Elektrolyse von Lösungen der verschiedenen Halogenverbindungen des Molybdäns die kathodische Bildung von schwarzen Oxyden manchmal beobachtet wurde. Aus den Lösungen von $MoCl_5$ in Wasser oder in Salzsäure, sowie aus den wässerigen Lösungen der Oxychloride MoO_2Cl_2, $MoOCl_2$ und $Mo_2O_3Cl_6$ entstand aber an der Kathode eine braunschwarze undurchsichtige

1) Ann. Chim. Phys. **58**, 10 (1806).
2) Quart. Journ. of Science **6**, 319 (1869).
3) Chem.-Zeitg. **12**, 4 bis 23 (1888).
4) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 391.
5) Chem. News **47**, 209 (1883).
6) LiebigsAnn. **110**, 267 (1859).
7) Compt. rend. **118**, 804.
8) Am. Chem. Journ. **7**, 329 (1885).
9) Ebenda S. 90.
10) Journ. Am. Soc. **23**, 669 u. 671 und Z. f. Elektroch. **7**, 957 (1900/01).
11) Gazz. Chim. Ital. **35**, I (1905).
12) Chem.-Zeitg. **12**, 4 bis 29 (1888).

Lösung des Trichlorides, dessen Vorhandensein von Hampe dadurch nachgewiesen wurde, dass aus der Lösung die Alkalihydrate das braune Molybdänsesquioxydhydrat niederschlugen. Diese Reduktionsprodukte wurden aber nicht näher untersucht[1]). Endlich war auch bekannt, dass Muthmann und Nagel[2]) durch Elektrolyse der alkoholischen Lösungen der Salze $(Mo_3Cl_4)Cl_2$ und $(Mo_4Br_4)Br_2$, die entsprechenden Hydroxyde $(Mo_3Cl_4)(OH)_2$ und $(Mo_3Br_4)(OH)_2$ an der Kathode abgeschieden hatten. Die oben angeführten Tatsachen waren die wichtigsten Ergebnisse der Versuche über die elektrolytische Reduktion der Molybdänverbindungen, als ich meine ersten Versuche[3]) über die Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung auf elektrischem Wege unternommen habe. Es gelang mir, Lösungen des dreiwertigen Molybdäns sowohl in $^9/_1$ n. HCl als auch in 30 prozentiger H_2SO_4 durch Elektrolyse der entsprechenden Lösungen der Molybdänsäure im abgetrennten Kathodenraum mit Quecksilberkathode und Stromdichten von 1 bis 2 Amp/qdm zu erhalten. Es wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ nachgewiesen, dass das Molybdän in den rotbraunen oder grünen reduzierten Lösungen dreiwertig war, was auch daraus hervorging, dass ich aus den Lösungen des Trichlorides die roten kristallinischen Doppelsalze K_3MoCl_6, $Rb_2MoCl_5 \cdot H_2O$, $Cs_2MoCl_5 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$ und durch Umsetzung des K_3MoCl_6 mit $KCNS$ das $K_3Mo(CNS)_6\,4H_2O$[4]) erhalten konnte. Die Ergebnisse meiner Versuche wurden auch von J. Braun[5]) neuerdings bestätigt; diesem Forscher ist es auch gelungen, durch elektrolytische Reduktion von Lösungen der Molybdänsäure in Bromwasserstoffsäure eine braunrote Lösung des Tribromides und aus derselben das Ammondoppelsalz $(NH_4)_2MoBr_5 \cdot H_2O$ in schwarzen Kristallen zu gewinnen. Aus den reduzierten Lösungen des Trichlorides und des Tribromides durch Einwirkung der entsprechenden Fluoride hat ausserdem Braun noch die violetten Doppelfluoride $KMoF_4 \cdot H_2O$, $(NH_4)MoF_4 \cdot H_2O$ und $(NH_4)_3Mo_2F_9 \cdot 2H_2O$ dargestellt. Bei diesen Versuchen von Braun und von mir wurde der elektrische Strom als Hilfsmittel benutzt für die Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns, die rein chemisch noch nicht erhalten werden konnten. Dadurch wurde ein neuer Beitrag zur Kenntnis des dreiwertigen Molybdäns geliefert und neue ausgesprochene Analogieverhältnisse zwischen

1) Diese Arbeit von Hampe habe ich in meiner ersten Abhandlung (loc. cit.) nicht erwähnt, da damals dieselbe mir nicht bekannt war.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21**, 2009 (1898).
3) Gazz. Chim. Italiana **33**, II (1903).
4) Gazz. Chim. Ital. **34**, II (1904).
5) Inaug.-Dissertation Berlin (1904).

Molybdän und Chrom auch in den dreiwertigen Halogenverbindungen hervorgehoben.

Es blieb aber noch die Frage offen, ob es möglich ist, unter anderen Umständen andere Reduktionsprodukte der Molybdänsäure auf elektrischem Wege zu gewinnen. Das dafür nötige systematische Studium des Einflusses der verschiedenen Versuchsbedingungen hätte auch gleichzeitig interessante Ergebnisse über den Mechanismus des Vorganges sowie über die allgemeine Theorie der elektrolytischen Reduktion liefern können. Zu diesem Zwecke wurde der Gang der Reduktion vom Anfang der Elektrolyse bis zu der Zeit, wo der elektrische Strom keine weitere reduzierende Wirkung auf das Molybdän ausübt, verfolgt und die Wertigkeit des Molybdäns in der reduzierten Lösung bestimmt. Die zahlreichen Versuche, die in dieser Richtung unter Aenderung der verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden sind, und deren Besprechung den Gegenstand des ersten Abschnittes der vorliegenden Arbeit bildet, haben, was das Wesen des Reduktionsvorganges betrifft, zu Resultaten geführt, deren Erörterung eine neue Reihe von Versuchen über das elektromotorische Verhalten der reduzierten Molybdänlösungen und Messungen des Kathodenpotentials während der Reduktion erforderte. Diese Versuche werden in den zwei anderen Abschnitten dieser Abhandlung besprochen und erläutert.

I. Teil.

Einfluss der einzelnen Versuchsbedingungen auf den Verlauf der elektrolytischen Reduktion von sauren Molybdänsäurelösungen.

Die Versuchsanordnung, die stets bei den folgenden Untersuchungen benutzt wurde, bestand aus dem weiter unten beschriebenen Elektrolysierapparat, in dem die Reduktion stattfand, aus einem Kupfervoltameter und aus einem alkalischen Knallgasvoltameter nach Oettel. Alle diese Apparate sowie das Amperemeter und ein Regulierwiderstand von Ruhstrat (Göttingen) waren in denselben Stromkreis hintereinander eingeschaltet. Ein Voltmeter konnte nach Belieben eingeschaltet werden, um die Klemmenspannung des Elektrolysierapparates zu bestimmen. Dieser bestand aus einem cylindrischen Glasgefäss von 14 cm Höhe und 9 cm Durchmesser, das mit einem Korkpfropfen, dessen grössere mittlere Oeffnung eine cylindrische Tonzelle enthielt, abgeschlossen war. Durch zwei seitliche kleinere Oeffnungen des Korkstopfens waren zwei Glasröhren geführt, an den zwei Anoden aus Platinblech von $7,5 \times 5 = 37,5$ qcm Oberfläche angeschmolzen waren. Zwei andere, ebenfalls durch den Pfropfen des Glasgefässes geführte Glasröhren dienten zum Durchleiten eines CO_2-Stromes durch die Anodenlauge, die in dem Glasgefäss enthalten war.

Der oben genannte Toncylinder von 12 cm Höhe und 6 cm Durchmesser diente als Kathodenraum und war mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen. Durch letzteren ging ein luftdichter Rührer nach Löb[1]), ein Glasrohr, an dem die Stromzuführung der Kathode luftdicht befestigt war, und ein Gasableitungsrohr. Der Rührer wurde mit einem kleinen Elektromotor in Tätigkeit gehalten und seine Geschwindigkeit war stets konstant und sehr kräftig.

Die Kathoden bestanden aus kreisförmigen Metallblechen, die auf den Boden der Tonzelle gelegt waren. Die wirksame kathodische Oberfläche betrug stets 21,20 qcm, die untere Rückseite sowie die anderen Teile der Kathoden waren mit einer dünnen Schicht von Kautschuk überzogen, um die Stromdichte genau feststellen zu können. Solche Form und Lage wurde absichtlich so gewählt, um dieselben Bedingungen wie bei der Quecksilberkathode zu haben. In letzterem Falle bestand die Kathode aus einer Schicht von Quecksilber, die den Boden der Tonzelle bedeckte; der Strom wurde zum Quecksilber durch einen in einem Glasrohr angeschmolzenen Platindraht von unten her durch den Boden der Zelle zugeführt.

Der unbenutzte Wasserstoff, der sich aus dem Kathodenraum entwickelte, sowie das Knallgas des Voltameters konnten in Gasbüretten aufgefangen und nachher in der Hempelschen Bürette gemessen werden. Die Stromausbeute liess sich auf diese Weise aus dem Volum v_1 des anbenutzten Wasserstoffes und des gleichzeitig im Voltameter entwickelten Knallgases v_2 etwa alle 15 Minuten feststellen. Die in den Tabellen unter (S.-Ausb. %) angegebenen Stromausbeuten werden also nach der Formel $\frac{(v_1 \cdot {}^2/_3) - v_2}{v_1 \, {}^2/_3} \cdot 100$ berechnet. Die Zeiten t' bedeuten die Versuchsdauer in Minuten vom Anfang der Reduktion bis zu dem Zeitpunkte, wo die Hälfte des Gases, das zu der entsprechenden Ausbeutebestimmung diente, sich entwickelt hatte. So war der Fehler auf ein Minimum reduziert, der durch die Voraussetzung, dass während der Messung, die etwa 8 Minuten dauerte, die Stromausbeute konstant bleibt, verursacht wurde. Aus den so erhaltenen Werten von (S.-Ausb. %) und t' wurden die angeführten Kurven konstruiert, indem die Zeit als Abscissen und die prozentischen Ausbeuten als Ordinaten aufgetragen wurden. Wie aus diesen Kurven leicht zu erkennen ist, dauerte jede Reduktion ohne Unterbrechung bis zu dem Zeitpunkte, wo die Stromausbeute auf Null gesunken oder wenigstens nicht weit von diesem Punkt war.

---

1) Z. f. Elektroch. 7, 117 (1900).

Die in den, nach den einzelnen Gruppen von Versuchen angegebenen Tabellen eingeführten Angaben sind aus den Versuchsergebnissen folgendermaassen berechnet worden: Aus dem Gewichte in Gramm Cu des im Voltameter während des ganzen Versuches abgeschiedenen Kupfer wurde die gesamte verbrauchte Strommenge in Amp.-Stunden $(S.-M.)_1 = \frac{Cu}{1,186}$ berechnet. Um nun die gesamte Stromausbeute (S.-Ausb.) aus den Stromausbeutekurven zu erhalten, wurden die Kurven auf Millimeterpapier gezeichnet und das Papierstück, welches von den Koordinatenachsen, von der durch den Punkt 100 der Ordinatenachse, parallel der Abscissenachse, und von der durch jenen Punkt der letzteren, der dem Ende des Versuches entsprach, parallel der Ordinatenachse gezogenen Geraden umschlossen war, abgeschnitten und gewogen. Sei dieses Gewicht mit p_1 bezeichnet und sei p_2 das Gewicht des von diesem Rechteck abgeschnittenen Papierstückes, das von den Koordinatenachsen und von der Kurve begrenzt ist, so beträgt alsdann, wie es leicht zu verstehen ist, die gesamte prozentische Stromausbeute $(S.\text{-}Ausb.\ ^0/_0) = \frac{p_2}{p_1} \cdot 100$.

Aus diesem Wert, von dessen Genauigkeit ich mich durch Wiederholung derselben Bestimmung bei Anwendung von verschiedenen Papierstücken überzeugen konnte, wird die zur Reduktion ausgenutzte Strommenge in Amp.-Stunden $(S.-M.)_2 = \frac{(S.-M.)_1 \cdot (S.\text{-}Ausb.\ ^0/_0)}{100}$ berechnet. Wenn man nun das Volum v der reduzierten Lösung in Kubikcentimetern gemessen wird und die Anzahl der Kubikcentimeter von $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganat, die nötig sind, um das in 5 ccm der reduzierten Lösung enthaltene Molybdän zu Molybdänsäure, d. h. zu sechswertigem Molybdän, zu oxydieren, mit $(KMnO_4)$ bezeichnet, so ist zur Oxydation der ganzen Lösung das Volumen $\frac{v \times (KMnO_4)}{5}$ erforderlich. Auch aus diesem Wert lässt sich die Strommenge $(S.-M.)_4$, die für die Reduktion des MoO_3 ausgenutzt wurde, nach dem Ausdruck $\frac{v \times (KMnO_4)}{5} \cdot \frac{96540}{10000}$ Coulomb $= \frac{v \times (KMnO_4)}{5} \frac{96543}{3600 \cdot 10000}$ Amp.-Stunden berechnen. Wenn die Stromausbeutekurve richtig ist und der Strom nur die Reduktion des MoO_3 und die H_2-Entwicklung bewirkt hat, muss $(S.-M._3) = (S.-M.)_2$ sein, was auch bei der Mehrzahl der vorliegenden Versuche beobachtet wurde. Eine genaue Uebereinstimmung dieser Werte ist aber auch a priori auszuschliessen, denn die Diffusion der Molybdänsäure durch die Poren der Zelle in den Anodenraum, sowie eine teilweise Oxydation der reduzierten Lauge durch das an der Anode entwickelte Chlor, wenn die Salzsäurelösung reduziert wurde, und endlich ein Verlust der reduzierten Flüssigkeit, die in den Wänden der Zelle eingeschlossen bleibt, sind nicht vollständig zu vermeidende Störungen. Die Abweichungen sind aber gewöhnlich nicht beträchtlich und lassen auf die Gültigkeit der Stromausbeutekurve schliessen, was in diesem Falle wesentlich ist. Wo die Abweichungen grösser ausfallen, wurden auch stärkere Diffusionserscheinungen beobachtet, und sind auch andere Störungen eingetreten, die ich an den einzelnen Stellen besprechen werde. Um die Wertigkeit des Molybdäns in der reduzierten Lösung zu bestimmen, wurde zuerst die Menge des Elementes, welche in einem bestimmten Volum der reduzierten Lösung vorhanden war, in Form von MoO_3 bestimmt und aus diesem Wert und aus dem gesamten Volum der Lösung das Gewicht von MoO_3 berechnet [in den Tabellen unter (MoO_3) angegeben], welches dem gesamten vorhandenen Molybdän entspricht. Mit Hilfe dieses Wertes und des zur Oxydation der ganzen reduzierten Lösung nötigen $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganats $= \frac{(KMnO_4) \times v}{5}$ ergibt sich die gesuchte Wertigkeit w des reduzierten Molybdäns nach folgendem Ausdruck: $w = 6 - \left[\frac{144}{(MoO_3)} \cdot \frac{(KMnO_4) \cdot v}{5 \cdot 10000}\right]$, da durch $KMnO_4$ das Mo zu sechswertig oxydiert wird und 144 das Molekulargewicht von MoO_3 ist. Es wurde auch die zur Reduktion der Menge (MoO_3) der Molybdänsäure zu MoX_3 theoretisch nötige Strommenge

$$(S.-M.)_4 = \frac{(MoO_3)\left(\frac{3 \cdot 96543}{3600}\right)}{144}$$

$$= \frac{(MoO_3)}{144} \cdot 80{,}454 \text{ Amp.-Stunden}$$

berechnet. Auch aus dem Vergleich von $(S.-M.)_4$ mit $(S.-M.)_2$ kann leicht die Wertigkeit des reduzierten Molybdäns unabhängig von der Titration berechnet werden, was sich in einigen Fällen, wo diese nicht ausführbar oder unsicher war, sehr nützlich erwies und als Kontrolle dienen konnte.

Eine vollständige Uebereinstimmung zwischen den theoretischen Werten und den Versuchsergebnissen konnte doch auch von vornherein nicht erwartet werden, und die geringen Abweichungen sind dadurch zu erklären, dass oft die Reduktion nicht bis zu Ende fortgesetzt werden konnte und dass ausserdem bei der Bestimmung des Molybdäns und bei der Titration Versuchsfehler nicht vollständig zu vermeiden waren. Es sei noch an dieser Stelle erwähnt, dass die Bestimmung des Molybdäns in den

Versuch 1.

Stromstärke = 0,5 Amp. D_K = 0,204 Amp/qcm.											
t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %
71	H_2-Entw.	135	84,76	240	32,90	315	13,05	395	2,95	510	0,0
84	97,68	160	67,36	265	22,40	345	7,95	462	0,77	559	Schluss
110	96,49	185	55,59	295	15,72	367	4,38	485	0,29	—	—

reduzierten Lösungen, in Salz- und Oxalsäure durch mehrfaches Eindampfen von 5 ccm der Lösung im Porzellantiegel, unter Zusatz von HNO_3, und vorsichtiges Erhitzen der so erhaltenen Molybdänsäure, bis zum konstanten Gewicht ausgeführt wurde. Bei dieser Bestimmung muss nicht nur das Glühen von MoO_3, sondern auch die Wägung sehr sorgfältig erfolgen. Das geglühte MoO_3 absorbiert sehr rasch die Luftfeuchtigkeit und deshalb hat es sich als sehr zweckmässig erwiesen, die Wägung des geglühten Tiegels mit dem MoO_3 in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen verschlossenen Wägglas auszuführen. In den schwefelsauren Lösungen wurde das Molybdän entweder elektrolytisch nach der Methode von Kollock und Smith, oder durch Fällung des Sulfides in bekannter Weise bestimmt. Die Titration des *Mo* in salzsaurer Lösung mit $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung fand in der von Zimmermann für die Bestimmung der Ferrosalze bei Gegenwart von Chloriden vorgeschlagenen Weise, d. h. unter Zusatz von Manganosulfat und Schwefelsäure statt. Die Titration der schwefelsauren Lösungen war dagegen wie jene des Ferrosulfates ausgeführt

Die kathodische Lösung betrug stets 110 ccm und war durch Auflösung des reinen Molybdänsäureanhydrids in den betreffenden konzentrierten Säuren und nachherige Verdünnung bereitet. Die Lösungen von MoO_3 in Schwefelsäure wurden aber entweder durch Behandlung des molybdänsauren Baryums mit Schwefelsäure, oder am besten durch Auflösen des Molybdänsesquioxydhydrates in Schwefelsäure und durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bis zur vollständigen Umwandlung des Molybdäns in Molybdänsäure dargestellt. Die Konzentration der Säuren (HCl, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$), in welchen das MoO_3 gelöst war, wurde titrimetrisch mit $^1/_{10}$ n. $NaOH$ und mit Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt unter Berücksichtigung, dass in dem Falle die Molybdänsäure als zweibasisch sich verhält.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer Lösung derselben Säure und derselben Konzentration wie die kathodische Lauge, nur unter Weglassen der Molybdänsäure. Durch diese Anodenlösung wurde ein CO_2-Strom geleitet, um Verarmungserscheinungen an der Anode zu vermeiden und, bei den salzsauren Lösungen, um das Chlor wegzuschaffen und somit sein Eindringen in den Kathodenraum zu vermeiden.

Das Volum der Anodenflüssigkeit war so gewählt, dass ihr Niveau sich ebenso hoch wie dasjenige der Kathodenflüssigkeit einstellte.

A) Reduktion von salzsauren Lösungen der Molybdänsäure.

Bei diesen ersten Reihen von Versuchen wurde eine Quecksilberkathode benutzt, da man erwarten konnte, dass an einer solchen Kathode die Reduktion günstige Ergebnisse liefern könnte. Erstens war schon bekannt, dass die Molybdänsäure an einer Quecksilberkathode unter gewissen Bedingungen so weit reduziert wird, dass Molybdänamalgam entsteht, und zweitens war auf Grund der bekannten Haberschen Theorie über den Zusammenhang zwischen Ueberspannung und Reduktionsfähigkeit die Voraussetzung von guten Stromausbeuten und kräftiger reduzierender Wirkung wohl berechtigt.

Nach den letzteren Bestimmungen von Tafel[1]) zeigt in der Tat eine Quecksilberkathode, mit einer Stromdichte von 0,1 Amp. polarisiert, die erhebliche Ueberspannung von 1,30 Volt und ein ebenso hoher Wert wird nur vom Blei erreicht. Später hat es sich doch gezeigt, dass diese Vermutung den beobachteten Tatsachen nicht entsprach.

1. Einfluss der Stromdichte.

Bei diesen drei Versuchen betrug die Stromstärke 0,5, 1 und 2 Amp., dieselbe wurde während des ganzen Reduktionsverlaufes konstant gehalten.

Die kathodische Lösung enthielt stets 3,35 % MoO_3 in $^9/_1$ n. HCl.

Die Temperatur schwankte während dieser Versuche zwischen 18° und 20°.

Versuch 2.

Stromstärke = 1,0 Amp. D_K = 0,047 Amp/qcm.						Klemmenspannung 1,95 Volt			
t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %	t′	S.-Ausb. %
35	H_2-Entw.	89	50,43	159	25,40	264	7,11	339	2,39
39	85,61	114	40,17	219	13,04	279	6,68	369	1,23
64	84,11	129	31,76	234	11,04	294	4,98	429	0,36
79	66,73	144	31,06	249	9,72	309	3,23	459	0,0
								495	Schluss

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, 641.

Tabelle 1.

Nr.	C_{u} in Gramm	$(S.-M.)_1$ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	$(S.-M.)_2$ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	$(KMnO_4)$ in Kubikcentimetern	$(S.-M.)_3$ in Amp.-Std.	$(S.-M.)_4$ in Amp.-Std.	w	Stromdichte
1	5,63	4,784	38,48	1,827	105	3,177	31,21	1,757	1,775	3,03	0,023 Amp/qcm
2	9,13	7,695	23,48	1,807	120	3,489	30,28	1,949	1,949	2,999	0,047 „
3	11,37	9,588	20,16	1,933	118	3,581	31,96	1,985	2,0004	3,024	0,094 „

Versuch 3.

Stromstärke = 2 Amp. D_K = 0,09424 Amp/qcm.						Klemmenspannung = 2,20 Volt			
t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %
10	H_2-Entw.	55	34,61	100	16,16	150	7,42	240	1,35
25	72,96	65	28,67	110	13,34	165	5,71	265	0,41
35	53,32	75	24,37	125	11,36	180	4,46	290	Schluss
45	42,01	90	20,50	135	9,90	210	3,15		

Lösung des Trichlorides entsteht, wie aus den Werten von w_1 (siehe obenstehende Tabelle 1) hervorgeht.

Mit der Aenderung der Stromdichte wird nur die Stromarbeit in verschiedenem Verhältnis zwischen Wasserstoffentwicklung und Reduktion geteilt, und zwar mit der Abnahme der Stromdichte nimmt die gesamte Stromausbeute zu. Diese ist eine allgemeine Erscheinung und erfordert deshalb keine besondere Erklärung, wenn man bedenkt, dass, angenommen, die Reduktion sei sekundär, mit der Zunahme der Stromdichte

Fig. 45.

Die drei Kurven der oben angeführten Fig. 45 geben die graphische Darstellung des Verlaufes der mit den entsprechenden Zahlen bezeichneten Versuche. Die unter Versuch 1, 2 und 3 angegebenen Zahlen sind, wie schon erwähnt, die Ergebnisse der einzelnen Gasanalysen, die während der Versuche ausgeführt wurden, und aus diesen Werten der Stromausbeuten und den entsprechenden Zeiten wurden die Kurven konstruiert. In der Tabelle 1 sind die Hauptergebnisse der Versuche wiedergegeben, und die Bedeutung der einzelnen Werte wurde schon früher (S. 149) erläutert.

Die Ergebnisse der anderen Versuchsreihen werden stets in derselben Weise angegeben.

Aus diesen Tabellen und Kurven kann man leicht erkennen, dass der Reduktionsvorgang durch die Aenderung der Stromdichte in den hier untersuchten Verhältnissen nicht wesentlich beeinflusst wird, da er nur quantitativ stufenweise modifiziert wird. Das Reduktionsprodukt wird nicht verändert, da in jedem Fall eine rote auch die Menge des in derselben Zeit entladenen Wasserstoffes grösser wird, während die Geschwindigkeit, mit der der Depolarisator zu der Kathode gelangt, derjenigen der Wasserstoffentladung nicht proportional zunehmen kann, da in den entsprechenden Stadien der Reduktion die Konzentration des Depolarisators in der Kathodenlösung dieselbe ist. Diese Verhältnisse finden in den oben gezeichneten Kurven ihren Ausdruck. Je geringer die Stromdichte, desto länger ist die Periode, bei welcher die Stromausnutzung quantitativ stattfindet (10 bis 35 und 71 Minuten), anderseits aber von dem Punkte an, wo die Wasserstoffentwicklung anfängt, sinkt die Stromausbeute desto rascher, je grösser die Stromdichte ist.

Die Kurven zeigen im allgemeinen einen regulären Verlauf, nur in der Kurve 2 tritt eine Unregelmässigkeit im Anfange der Reduktion auf. Diese Erscheinung, die auch in folgenden Versuchen beobachtet wurde, wird später besprochen.

Tabelle 2.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)$_1$ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)$_2$ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	($KMnO_4$) in Kubikcentimetern	(S.-M.)$_3$ in Amp.-Std.	(S.-M.)$_4$ in Amp.-Std.	w	MoO_3-Konzentration %
4	4,37	3,685	24,34	0,897	104	1,626	16,55	0,925	0,9085	2,95	1,65
5	7,73	6,519	39,25	2,500	53	4,453	86,23	2,452	2,488	3,04	10

2. Einfluss der Konzentration der Molybdänsäure.

Bei den folgenden Reduktionen war die Stromdichte = 0,047 Amp/qcm, die Konzentration der Salzsäure $^9/_1$ n. und die Temperatur = 18° bis 19°, also dieselben Bedingungen des Versuches 2, mit dem deshalb die Versuche 4 und 5 vergleichbar sind, da nur die MoO_3-Konzentration verändert wurde.

Fig. 46.

Versuch 4.

Konzentration des MoO_3 = 1,65 %									
t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %
7	H_2-Entw.	50	42,20	95	14,41	155	4,79	(220)	Schluss
15	82,44	65	28,16	117	9,94	175	0,37		
32	62,89	80	21,03	135	6,5	190	0,0		

Versuch 5.

Konzentration des MoO_3 = 10 %.				Klemmenspannung 2,2 Volt.					
t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %
45	H_2-Entw.	114	56,83	171	41,32	227	9,84	280	1,14
50	96,31	133	50,72	184	34,80	238	6,17	313	0,15
61	91,31	145	44,64	197	29,82	257	2,87	326	0,0
71	69,16	159	42,98	214	17,87	268	1,76	354	Schluss

Die Aenderung der Konzentration des Depolarisators wirkt in entgegengesetzter Richtung der Aenderung der Stromdichte, d. h. mit der Zunahme der Konzentration der Molybdänsäure nimmt auch die Stromausbeute zu. In der Tat bleibt bei diesen Versuchen die Menge des in der Zeiteinheit zur Entladung gelangenden Wasserstoffes konstant, während die Möglichkeit des entladenen Wasserstoffes, mit dem Depolarisator zu reagieren, mit der Molybdänsäurekonzentration zunimmt. Das Verhältnis zwischen Stromausbeute- und Konzentrationsänderung ist aber viel kleiner als dasjenige der Stromausbeute- zur Stromdichteänderung, was leicht aus dem Verlauf der Kurven 2, 4 und 5 hervorgeht (Fig 46). Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die in den Tabellen unter (S.-Ausb.) bezeichneten gesamten Stromausbeuten nicht vollständig vergleichbar sind, da dieselben sich zu der gesamten, während der Versuche verbrauchten Strommenge beziehen, nicht aber zu den Strommengen, die zur Erreichung ein und derselben Phase der Reduktion erforderlich waren, was für die hier besprochenen Verhältnisse maassgebend sein würde.

3. Einfluss der Salzsäurekonzentration.

Es wurden hier dieselben Versuchsbedingungen der Reduktion 2 festgehalten, d. h. die Konzentration des Molybdänsäureanhydrids betrug 3,35 %, die Stromdichte 0,047 Amp/qcm und die Temperatur 19° bis 20°, während nur die Salzsäurekonzentration verändert wurde. Die Normalität der Säure betrug in den Versuchen 2, 6, 7, 8 und 9, resp. 9, 6, 5, 4 und 1,8.

Tabelle 3.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)$_1$ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)$_2$ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	($KMnO_4$) in Kubikcentimetern	(S.-M.)$_3$ in Amp.-Std.	(S.-M.)$_4$ in Amp.-Std.	w	HCl-Konzentration
6	12,85	10,825	19,16	2,076	116	3,792	33,80	2,103	2,119	3,022	$^6/_1$ n.
7	13,00	10,96	16,50	1,8085	107	3,353	30,73	1,813	1,873	3,097	$^5/_1$ n.
8	12,40	10,457	18,92	1,979	109	3,577	34,16	1,995	1,998	3,002	$^4/_1$ n.
9	7,96	6,713	30,35	2,037	109	—	34,90	2,025	—	—	$^{1,8}/_1$ n.

Versuch 6.

HCl 6 n.				Klemmenspannung 2,2 Volt.					
t	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
20	H_2-Entw.	96	13,33?	162	15,06	302	15,68	478	7,51
25	87,46	105	15,63	175	15,06	330	14,43	520	3,32
37	65,48	122	16,61	201	15,16	349	14,45	545	2,12
57	40,49	136	15,53	245	15,65	401	12,08	562	1,91
77	16,43	149	15,17	262	15,68	446	11,50	580	Schluss

Versuch 7.

HCl 5 n.				Klemmenspannung 2,2 Volt					
t	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
13	H_2-Entw.	123	7,48	258	9,85	396	14,65	528	11,94
20	50,70	129	6,71	283	10,95	415	15,65	548	9,49
33	48,38	148	7,50	303	10,88	428	18,13	552	7,64
51	29,79	206	8,84	331	12,41	453	20,53	564	Schluss
63	15,99	216	8,79	348	12,92	482	17,52		
79	9,66	228	9,04	363	13,19	492	15,72		
94	7,65	243	9,12	378	14,25	516	12,75		

Versuch 8.

HCl 4 n.				Klemmenspannung 2,2 Volt					
t	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
13	H_2-Entw.	104	10,87	207	13,39	305	26,85	467	4,32
17	74,30	114	10,56	221	14,77	317	23,46	499	2,75
30	57,76	126	10,04	233	15,23	331	20,35	511	1,85
46	38,23	142	10,63	246	16,66	347	18,89	528	Schluss
61	17,93	154	11,28	262	19,58	366	17,75		
70	13,27	168	10,73	277	25,32	385	15,74		
81	11,73	181	10,66	286	29,0	401	14,1		
93	11,11	194	12,56	296	28,87	436	8,66		

Versuch 9.

HCl 1,8 n.				Klemmenspannung 2,22 Volt.					
t	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
17	H_2-Entw.	70	58,37	130	43,56	227	4,84	322	0,65?
21	85,6	85	73,46	147	29,96	237	4,54	333	0,26
33	80,83	101	61,83	162	22,37	248	2,44	346	0,19
53	49,13	115	52,94	176	18,37	312	0,56	360	Schluss

Obwohl die in der Tabelle 3 angeführten Stromausbeuten nicht miteinander vergleichbar sind, da die Reduktionen nicht bis zu demselben Punkt durchgeführt werden konnten, geht doch aus den Diagrammen der Fig. 47 hervor, dass die Aenderung der Stromausbeute in keinem einfachen Zusammenhang mit der Konzentration der Salzsäure steht. Die Abnahme der Konzentration bedingt zuerst ein starkes Sinken der Stromausbeute, wie aus dem Vergleich des Versuchs 2 mit dem Versuch 6 hervorgeht. Für die Konzentrationen 6, 5 und 4 n., d. h. bei den Versuchen 6, 7 und 8 ist die Stromausbeute fast konstant, obwohl in Versuch 8 eine Andeutung zu einer Zunahme bemerkbar ist. In der Tat steigt durch weitere Verdünnung der Salzsäure bis zu der Konzentration 1,8 n. die Stromausbeute von 19 auf 30,35 %. Dieses Verhalten scheint dafür zu sprechen, dass mit der Aenderung der Salzsäurekonzentration eine Aenderung des Reduktionsmechanismus stattfindet, da sonst die Stromausbeute nur stufenweise abnehmen müsste.

Dass diese Verhältnisse sich auch wirklich so gestalten, geht auch deutlich aus dem Verlauf der Reduktion für die verschiedenen *HCl*-Konzentrationen hervor. Bei dem Versuch 6 ($^6/_1$ n. *HCl*) sinkt die Stromausbeute nach den ersten 20 Minuten von 100 bis zu etwa 15 %, und dieser Wert, der ungefähr nach einer Stunde erreicht wird, bleibt fast bis zum vollständigen Verbrauch des Depolarisators konstant. Die rasche Abnahme der Stromausbeute erfolgt fast in derselben Weise, auch wenn die Konzentration der Salzsäure $^5/_1$ und $^6/_1$ n. ist (Versuche und Kurven 7 und 8). Nach etwa 80 Minuten ist die Stromausbeute bis auf etwa 10 % gesunken, dann folgt aber eine merkwürdige Erscheinung, die zuerst durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs 7 bestätigt wurde. Nach der Erreichung des tieferen Wertes steigt die Stromausbeute zuerst sehr langsam, dann rascher, um ein Minimum zu erreichen, um dann wieder bis auf Null zu sinken. Die entsprechenden Knickpunkte der Kurven 7 und 8 stimmen aber nicht überein. Die Kurve 8 biegt sich rascher hinauf und erreicht das Maximum etwa 3 Stunden früher als die Kurve 7. Ausserdem entspricht der Knick 8 einer höheren Stromausbeute (31 %) als derjenige der Kurve 7 (21 %). Mit der Abnahme der Säurekonzentration wird also die

Stromausnutzung in der zweiten Phase der Reduktion erhöht. Diese Verschiebung des Knickes findet auch in der Kurve 9 statt, in der das Maximum $1^3/_4$ Stunde früher als im Versuch 8 erreicht wird und einer Stromausbeute von etwa 75 % entspricht. Die Kurve 9 biegt sich zuerst sehr rasch nach unten, wie die vorigen 6, 7 und 8, sie verläuft aber nicht soweit in dieser Richtung wie in diesen Fällen, da auch hier die Zunahme der Stromausbeute bedeutend früher und viel rascher erfolgt, so dass die Gestalt der Kurve 9 sehr stark von der der zwei vorigen abweicht. Die Kurven 7, 8 und 9 sind aber der Ausdruck eines und desselben Vorganges, der stufenweise und in derselben Richtung durch die Abnahme der HCl-Konzentration beeinflusst wird. Der Verlauf der Reduktionen 7, 8, 9 zeigt deutlich, dass hier die Stromausbeute keine einfache Funktion der Depolarisatorkonzentration

Die Annahme, dass bei diesen Vorgängen die Bildung von komplexen Verbindungen der Molybdänsäure, bezw. ihrer Reduktionsprodukte mit der Salzsäure, welche natürlich bei verschiedenen Konzentrationen auch in verschiedener Weise erfolgen würde, sowie die Entstehung von Zwischenprodukten, die mit grosser Geschwindigkeit reduziert werden, hat zu keiner wahrscheinlichen Vorstellung der erwähnten Erscheinungen geführt. Zweckmässiger hat sich dagegen die Hypothese gezeigt, dass der merkwürdige Verlauf der Reduktion von Aenderungen der Kathode abhängt. Ich habe bei den vorigen sowie bei den weiter unten beschriebenen Versuchen beobachtet, dass nach der Reduktion die Quecksilberkathode mit einer dunklen, wenig beweglichen Haut überzogen war. Die Haut konnte leicht von der übrigen Masse des Quecksilbers getrennt werden, und durch Analyse

Fig. 47.

ist, wie in den Versuchen, wo $^9/_1$ n. HCl als Lösungsmittel diente. Hier wird die Stromausbeute von zwei entgegengesetzten Wirkungen, deren eine hemmend, die andere beschleunigend wirkt, bestimmt. Die günstige Wirkung des Vorganges, welcher der hemmenden Wirkung widersteht, tritt im Moment zu Tage, wo das Sinken der Stromausbeute aufhört. Sind die beiden gleich stark, so muss die Stromausbeute konstant bleiben, was in dem Versuch 6 stattfindet, ist dagegen die hemmende Wirkung überwunden, so wird die Kurve steigen (7, 8, 9), wenn aber infolge der Reduktion die Verhältnisse umgekehrt werden, so wird die Kurve sich wieder nach unten biegen. Aus dem Gange der Reduktionen konnte auch der Schluss gezogen werden, dass die beschleunigende Wirkung in engem Zusammenhang mit der HCl-Konzentration steht.

Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, es ist mir aber gelungen, eine Hypothese aufzustellen, die mit den beobachteten Tatsachen in gutem Einklang steht.

wurde in derselben das Vorhandensein von Molybdän nachgewiesen. Es lag also sehr nahe, anzunehmen, dass das Molybdänamalgam sich gebildet hätte, was auch durch die erwähnten Beobachtungen von Féeré und Myers[1]) wahrscheinlich gemacht war. Die Abscheidung des metallischen Molybdäns wird nur desto leichter erfolgen, je geringer die Salzsäurekonzentration ist, was auch dadurch bestätigt wird, dass aus ganz schwach sauren Lösungen der Molybdänsäure in H_2SO_4 das metallische Molybdän quantitativ niedergeschlagen werden kann, während in 3 n. schwefelsauren Lösungen die Abscheidung des Metalls nicht oder nur in geringen Mengen stattfindet. Es kann auch sehr leicht erklärt werden, dass die maximale Konzentration des Molybdänsäureamalgams mit der abnehmenden Konzentration der Salzsäure zunimmt.

Wenn aber dem Molybdänamalgam eine stärkere Reduktionswirkung als dem reinen Quecksilber zukommt, und wenn diese Wirkung

1) loc. cit.

Tabelle 4.

Einfluss der Temperatur bei Lösungen in HCl $^9/_1$ n.

Nr.	Cu in Gramm	$(S.-M.)_1$ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	$(S.-M.)_2$ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	$(KMnO_4)$ in Kubikcentimetern	$(S.-M.)_3$ in Amp.-Std.	$(S.-M.)_4$ in Amp.-Std.	w	Temp. in Grad
10	12,02	10,13	17,53	1,777	113	3,2635	29,28	1,775	1,823	3,08	2
11	5,10	4,301	44,54	1,915	107	3,263	32,08	1,841	1,819	2,97	60 — 62

Tabelle 5.

Einfluss der Temperatur bei Lösungen in HCl $^4/_1$ n.

Nr.	Cu in Gramm	$(S.-M.)_1$ in Amp.-Std	S.-Ausb. %	$(S.-M.)_2$ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	$(KMnO_4)$ in Kubikcentimetern	$(S.-M.)_3$ in Amp.-Std.	$(S.-M.)_4$ in Amp.-Std.	w	Temp. in Grad
12	5,80	4,891	41,22	2,016	110	3,579	33,43	2,023	1,999	2,965	60

eine Funktion der Konzentration des Amalgams ist, was den allgemeinen Kenntnissen über den Einfluss des Kathodenmaterials nicht zu widersprechen scheint, so finden die beobachteten Erscheinungen eine einfache Erklärung. In dem Zeitpunkt, wo das Molybdänamalgam eine gewisse Konzentration erreicht hat, hört die Abnahme der Stromausbeute auf, und je grösser die Konzentration des Amalgams, desto grösser wird auch die Stromausbeute, um ein Maximum zu erreichen, das dem Maximum der Kurven 7, 8 und 9 entspricht. Die folgende Abnahme der Stromausbeute wird von der Abnahme der Konzentration des Depolarisators verursacht, da nach einiger Zeit die Konzentration des letzteren so klein geworden ist, dass die Zunahme der Amalgamkonzentration nicht mehr genügt, um die erstere hemmende Wirkung überwiegen zu können. In Versuch 6, wo sich der Einfluss der Abnahme der Konzentration des Depolarisators und der entgegengesetzte der Zunahme der Konzentration des Mo-Amalgams das Gleichgewicht halten, verläuft die Kurve den Abscissenachsen parallel. Es bleibt nun noch die rasche Abnahme der Stromausbeute in der ersten Phase der Versuche 6, 7, 8 und 9 unerklärt. Die Bildung von komplexen Verbindungen zwischen der Salzsäure und den Molybdänverbindungen kann auch auf die Reduktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Konzentrationen einen verschiedenen Einfluss ausüben, sie genügt aber nicht, um den Unterschied des Reduktionsganges bei der ersten Phase des Vorganges zwischen dem Versuch 2 und den übrigen zu erklären. Es ist dagegen sehr wahrscheinlich, dass das plötzliche Sinken der Stromausbeute bei den Versuchen 6, 7, 8 und 9 zu der Bildung einer unlöslichen Verbindung auf der Kathode zuzuschreiben sei. Diese Verbindung, die ein Molybdänoxyd oder ein quecksilberhaltiger Niederschlag sein könnte, würde als Diaphragma wirken und die Reduktion verhindern, ähnlich der von Müller[1]) untersuchten Störung der Depolarisation durch die Bildung von Chromochromat aus chromathaltigen Lösungen.

Bei der sehr starken HCl-Konzentration ist die durch die kathodische Reduktion gebildete Substanz löslich, während in den verdünnteren Lösungen von HCl sie die Kathode überziehen kann. Bei weiterer Reduktion kann aber diese Verbindung allmählich verschwinden, sei es durch einfache Auflösung oder durch Mitwirkung der elektrolytischen Reduktion. Diese letzte Hypothese würde also schon genügen, um auch die Zunahme der Ausbeute während der Reduktion zu erklären. Die Bildung des Amalgams wurde aber auch experimentell wahrscheinlich gemacht, so dass in der zweiten Periode der Reduktion das Verschwinden des Diaphragmas und die Bildung des Amalgams gleichzeitig stattfinden und in derselben Richtung mitwirken kann.

Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur wurde mit Lösungen, die 3,5% MoO_3 in $^9/_1$ n. und $^4/_1$ n. HCl enthielten, bei den Versuchen 10, 11, und bezw. im Versuche 12 studiert. In allen diesen Reduktionen betrug die kathodische Stromdichte pro Quadratcentimeter 0,042 Amp., so dass die Versuche 10 und 11 mit dem Versuch 2, und die Reduktion 12 mit der Reduktion 8 vergleichbar sind.

In der Fig. 48 werden also die den Versuchen 2, 10 und 11 in der Fig. 49, die den Versuchen 8 und 12 entsprechenden Kurven wiedergegeben. Die Temperatur wurde während dem ganzen Reduktionsverlauf zwischen engen Grenzen konstant gehalten.

Versuch 10.

Temperatur 2°.		HCl 10 n.		Klemmenspannung 2,2 Volt					
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
10	H_2-Entw.	65	39,30	200	11,71	278	8,15	403	4,74
15	92,24	96	25,08	215	10,80	300	7,05	440	3,35
27	77,05	110	19,78	235	9,32	315	6,64	502	3,06
50	51,96	187	12,80	250	8,48	350	5,64	532	Schluss

1) Z. f. Elektroch. **5**, 469; **7**, 398; **8**, 909.

Versuch 11.

Temp. 60 bis 62°		HCl 10 n.		Klemmenspannung 1,45 Volt					
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
75	H_2-Entw.	98	34,0	124	10,31	156	3,12	186	0,0
79	79,47	110	17,98	141	3,01	174	0,0	215	Schluss

Fig. 48.

Fig. 49.

Versuch 12.

Temperatur 60°		HCl 4 n.				Klemmenspannung 1,5 Volt.			
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
18	H_2-Entw.	57	84,81	114	39,50	150	7,18	190	1,94
26	95,39	75	85,56	125	20,04	162	4,63	204	1,31
40	88,89	86	84,69	139	12,20	175	2,98	244	0,0

Die Ergebnisse der Versuche 11 und 12 und die Diagramme 2, 11 und 12, welche resp. den Temperaturen 19°, 2° und 61° entsprechen, brauchen keine besondere Erklärung. Die Temperatur beeinflusst nur die Geschwindigkeit der Reaktion, so dass, je höher die Temperatur ist, desto schneller und mit höherer Ausbeute die Reduktion, ohne Veränderung des Wesens des Vorganges erfolgt. Sowohl bei höherer als bei tieferer Temperatur schreitet die Reduktion bis zur vollständigen Umwandlung der Molybdänsäure in Molybdäntrichlorid fort. Derselbe Einfluss der Temperatursteigerung wird bei der Reduktion von Lösungen des MoO_3 in $^4/_1$ n. *HCl* (Kurven 8 und 12, Fig. 49) beobachtet — nur der Gang der Kurven Stromausbeute | Zeit wird viel stärker modifiziert. Bei höherer Temperatur nimmt in der Tat bei der ersten Periode der Reduktion die Stromausbeute nicht so stark ab wie beim Versuch 8, und infolgedessen wird viel früher der Punkt erreicht, wo die günstige Wirkung der Amalgambildung durch die Verarmung der Lösung am Depolarisator übertroffen ist, und da dieser Zeitpunkt im Versuche 12 einer viel höheren Stromausbeute entspricht als im anderen Falle, so sinkt die Kurve sehr rasch, ohne das charakteristische Maximum zu zeigen. Es entsteht aber auch hier ein ausgesprochener Knick, der diesem Maximum ent-

Tabelle 6.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)1 in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)2 in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	MoO_3 in Gramm	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	(S.-M.)3 in Amp.-Std.	(S.-M.)4 in Amp.-Std.	w	Kathodenmaterial
13	6,65	5,608	39,22	2,199	110	3,318	31,62	1,866	1,854	2,98	Blei
14	6,44	5,431	38,73	2,103	111	3,352	32,07	1,891	1,873	2,97	Platin
15	5,24	4,419	45,92	2,029	110	—	31,39	1,852	—	—	Zinn

Versuch 13.

Bleikathode HCl 9 n.											
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
97	H_2-Entw.	114	16,37	139	6,18	170	5,54	220	0,92	264	0,0
103	51,1	124	10,61	153	5,66	184	2,56	242	0,72	278	Schluss

Fig. 50.

spricht. Der Mechanismus der Reaktion wird also auch unter diesen Bedingungen wesentlich nicht verändert. Quantitative Beziehungen zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit konnten in diesem Falle nicht bestimmt werden.

5. Einfluss des Kathodenmaterials.

Die Bedeutung des Kathodenmaterials bei den elektrolytischen Reduktionen bildet eine so wichtige und auch neuerdings so viel diskutierte Frage, dass ich es als überflüssig halte, die allgemeinen Betrachtungen über diesen Gegenstand an dieser Stelle wiederzugeben. Es genügt, die wichtigsten, noch nicht vollständig erklärten Ergebnisse, die bei Anwendung von verschiedenen Kathodenmaterialien gewonnen wurden, anzudeuten[1]), um den Grund der

Versuch 14.

Platinkathode HCl 9 n.									
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t	S.-Ausb. %
12	H_2-Entw.	47	97,74	97	61,47	142	20,65	265	0,50
19	98,78	67	90,62	113	44,15	197	3,25	277	0,0
32	98,63	84	77,37	127	30,50	206	2,30	299	Schluss

Versuch 15.

Zinnkathode HCl 9 n.									
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
11	91,9	43	93,15	101	66,21	152	6,87	219	3,10
21	91,6	62	87,46	117	49,13	169	5,98	234	1,99
32	91,43	85	75,12	135	35,16	184	4,58	240	Schluss

folgenden zahlreichen Versuche verstehen zu können.

Ausser dem schon untersuchten Quecksilber wurden noch Bleche aus glattem und platiniertem Platin, aus Blei und Zinn als Kathoden verwendet.

1) Die Zusammenstellung der entsprechenden Literatur und der betreffenden Theorieen findet man in den folgenden Arbeiten: Russ, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 641; Müller und Weber, Z. f. Elektroch. **9**, 955 (1903); Löb und Moore, sowie Coehn, Vorträge und Diskussion an dem Internationalen Kongress zu Berlin 1903. Z. f. Elektroch. **9**, 642 (1903); Tafel und Naumann, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 713 (1905); Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (1905, Kapitel 13).

Tabelle 7.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)$_1$ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)$_2$ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	MoO_3 in Gramm	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	(S.-M.)$_3$ in Amp.-Std.	(S.-M.)$_4$ in Amp.-Std.	w	Kathodenmaterial
16	9,43	7,951	10,62	0,844	96	3,203	14,34	0,7384	1,789	4,76	Platiniertes Platin
17	3,32	2,80	74,53	2,087	112	3,62	32,96	1,98	2,023	3,06	Blei
18	3,79	3,195	66,87	2,137	109	—	33,20	2,033	—	—	Zinn
19	5,45	4,596	51,73	2,373	110	—	31,68	1,869	—	—	Glattes Platin

Versuch 16.

Platiniertes Platin HCl 4 n.											
t_1	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
30	H_2-Entwicklung										
35	67,44	63	3,51	105	3,17	285	2,19	339	2,19	429	1,20
51	11,19	77	3,33	130	2,96	300	2,17	380	1,41	463	1,10

Versuch 17.

Bleikathode HCl 4 n.											
t'	S.-Ausb %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
93	H_2-Entw.	99	30,55	109	6,05	118	3,02	128	1,37	135	Schluss

Ueber die Form und die Lage der Kathoden wurde schon früher berichtet. Die erste Reihe von Versuchen wurde unter denselben Bedingungen des Versuches 2 ausgeführt, d. h. kathodische Lösung = 3,5 % MoO_3 in $^9/_1$ n. HCl, $D_K = 0{,}042$ Amp/qcm. Temperatur 10 bis 20°. Deshalb wurde in Fig. 50 auch die Kurve 2 wiedergegeben.

Die Kurven der Fig. 50 zeigen zuerst, dass die Stromausbeute bei Anwendung von Kathoden aus Blei, Platin und Zinn höher ist als im Falle des Quecksilbers (Kurve 2). Besonders gute Dienste leistet das Blei, an dem fast die ganze Reduktion mit vollständiger Ausnutzung des Stromes stattfindet. Am Zinn und am glatten Platin ist auch die Ausbeute sehr hoch bis zum Verbrauch des grössten Teils des Depolarisators. Die Erscheinung, dass bei Anwendung einer Zinnkathode der Verlauf der Reduktion fast derselbe ist wie an der Platinkathode, kann mit der Haberschen Theorie nicht leicht erklärt werden, da die Ueberspannung viel höher am Zinn als am glatten Platin ist (nach Tafel[1]) beträgt die Differenz etwa 0,7 Volt) und hätte am Platin die Wasserstoffentwicklung viel grösser sein müssen.

Merkwürdig ist auch das so verschiedene Verhalten des Bleies und des Quecksilbers, die dieselbe Ueberspannung zeigen. Eine ähnliche Erscheinung für diese Metalle wurde auch neulich von Tafel und Naumann bei der Reduktion des Koffeïns beobachtet[2]). In unserem

Versuch 18.

Zinnkathode HCl 4 n.						
t'	113	119	129	143	156	178
S.-Ausb. %	H_2-Entw.	29,30	3,55	1,32	1,01	Schluss

Versuch 19.

Kathode aus glattem Platin HCl 4 n.									
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
2	H_2-Entw.	48	80,34	86	78,99	131	32,09	175	9,98
10	96,20	64	82,73	100	64,79	145	21,80	230	0,71
25	79,66	73	82,29	117	45,40	160	15,1	243	0,60
								248	Schluss

Falle wird aber das Verhalten des Quecksilbers durch die störende Wirkung der Amalgambildung — oder der Ueberziehung mit einer unlöslichen Verbindung — wahrscheinlich sehr stark verändert.

Viel schärfere Unterschiede des Reduktionsverlaufes zeigen sich in den Versuchen, die mit Lösungen in $^4/_1$ n. HCl und unter denselben Bedingungen des Versuches 8 ausgeführt wurden: MoO_3 3,5 % in $^4/_1$ n. HCl, $D_K = 0{,}042$ Amp/qcm. Temperatur 18 bis 20°.

Aus der Fig. 51 geht leicht hervor, dass die Reihenfolge der angewandten Metalle, nach der Grösse ihrer Reduktionswirkung angeordnet, sich folgendermaassen gestaltet: Zinn (18), Blei (17), glattes Platin (19), Quecksilber (2), platiniertes Platin (16). Auch aus den vorigen Versuchen

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 641 (1905).
2) ib. 50, 713 (1905).

hat es sich ergeben, dass das Blei besser als das Platin und dieses besser als Quecksilber sich verhält. In der Lösung von $^4/_1$ n. HCl verschwindet aber der Unterschied zwischen dem Verhalten des Zinns und des Bleis, an welchen in diesem Falle die Reduktion mit vollständiger Stromausbeute bis zum Verbrauch des grössten Teils des Depolarisators erfolgt. Die aus der Figur 51 hervortretenden Unterschiede sind nur scheinbar und nur durch die Anwendung verschiedener Stromstärke (1,2 und 1,06 Amp.) verursacht. Die Kathoden aus diesen Metallen (Pb und Sn), die ein so eigentümliches Verhalten zeigen, sind nach der Elektrolyse mit Metallschwamm oder mit Kristallen des Metalls überzogen, und während der Reduktion findet sich das Metall der Kathode in dem Elektrolyt gelöst. Die Anwesenheit des Zinns und des Bleis in der Kathodenlösung konnte ich mehrmals durch Elektrolyse von herausgenommenen Proben nachweisen. Das dadurch auf einer Platinkathode niedergeschlagene Metall wurde aufgelöst und durch die bekannten charakteristischen Reaktionen anerkannt. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei den Lösungen in $^9/_1$ n. HCl beobachtet.

Es sei nun an dieser Stelle erwähnt, dass die salzsaure Lösung von Molybdänsäure direkt chemisch von Blei und Zinn reduziert werden kann.

Nach einigen von mir ausgeführten Versuchen hat es sich ergeben, dass eine 3,5prozentige MoO_3-Lösung in $^9/_1$ n. HCl in Berührung mit metallischem Blei zuerst grün, dann braun und endlich rot wird. Nach fünf Tagen ging die Reduktion nicht weiter, und durch Titration mit $KMnO_4$ konnte ich mich überzeugen, dass das Molybdän in dem dreiwertigen Zustande reduziert war (d. h. zur Oxydation von 5 ccm der reduzierten Lösung wurden 35,75 ccm $^1/_{10}$ n. KMn_2O_4 verbraucht, unter Bildung von 0,1702 von MoO_3). Das Zinn bewirkt die Reduktion noch schneller als das Blei, der Vorgang wurde aber nur qualitativ untersucht.

Auch in diesem Falle tritt also die Möglichkeit ein, dass bei der elektrolytischen Reduktion das Metall, aus dem die Kathode besteht, chemisch wirkt, eine Hypothese, die schon zur Erklärung einiger Erscheinungen der elektrolytischen Reduktion vorgeschlagen wurde[1]).

Es könnte merkwürdig erscheinen, dass an der Quecksilberkathode die Reduktion mit viel geringerer Ausbeute als am Platin erfolgt, obwohl das Quecksilber im stande ist, die Salzsäurelösung von MoO_3 zu Molybdäntrichlorid zu reduzieren, wie ich in analoger Weise wie für Blei experimentell nachgewiesen habe. Um die chemische Reduktion durch Quecksilber zu bewirken, muss die Lösung mit dem Quecksilber kräftig geschüttelt werden, da sonst das gebildete Calomel die weitere Reduktion verhindert, am besten wird das Quecksilber von Zeit zu Zeit erneuert. Zur Oxydation einer Menge Molybdän, die 0,166 g MoO_3 entsprach, wurde der reduzierten Lösung 33,30 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ zugesetzt, d. h. 3,01 äquivalenter Sauerstoff für jedes reduzierte Mo-Atom. Es genügt also nicht, die Elektrode aus einem Metall zu wählen, das die Reduktion chemisch durchzuführen vermag, um die elektrolytische Reduktion mit besserem Erfolge als unter Anwendung einer unangreifbaren Kathode, ausführen zu können. Eine andere unerlässliche Bedingung scheint darin zu liegen, dass das kathodische Metall während der Reduktion gelöst bleibt, was eben im Falle des Quecksilbers nicht beobachtet werden konnte. Das Verhalten des Quecksilbers wurde schon früher besprochen. Der Einfluss der Konzentration der Säure scheint für die Reduktion an

Fig. 51.

1) Elbs, Z. f. Elektroch. **2** 474 (1896); Tafel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 289 (1902); Chilesotti, Z. f. Elektroch. **7**, 768; Löb, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 641.

der Kathode aus glattem Platin nicht so bedeutend wie für das *Hg* zu sein. Auch hier erfolgt die Reduktion mit ziemlich guter Ausbeute; nur erfolgt die Abnahme der Stromausbeute nicht so regelmässig wie im Versuch 15, nach einer gewissen Zeit fängt aber auch hier die Stromausbeute an zuzunehmen, um dann wieder zu sinken.

Wahrscheinlich handelt es sich auch hier um dieselbe Erscheinung, die am Quecksilber in viel ausgesprochenerer Weise beobachtet wurde. Die Zunahme der Stromausbeute kann der Abscheidung von Molybdän an den Kathoden zugeschrieben werden, was in gutem Einklang mit der Beobachtung zu stehen scheint, dass die Platinkathoden während der Elektrolyse mit einer schwarzen, pulverigen Schicht sich überzieht. Die Auflösung dieser Schicht in HNO_3 gab die Reaktion des Molybdäns.

Bei allen bis jetzt untersuchten Fällen konnte durch Elektrolyse die Bildung von Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns erzielt werden, der erste und einzige Fall, wo diese Reduktionsstufe nicht erreicht werden konnte, trat bei Anwendung einer platinierten Platinkathoden ein. In einem Vorversuche, wo eine Lösung, die 3,5 % MoO_3 in $^4/_1$ n. HCl enthielt, unter beständigem Umrühren durch einem CO_2-Strom, an einer platinierten Platinkathode unter denselben Umständen des Versuches 16 reduziert wurde, war nach 24 Stunden die ganze Stromarbeit zur Wasserstoffentwicklung verbraucht, da auch durch Fortsetzen der Elektrolyse (6 Stunden) 5 ccm der kathodischen Lösung stets dieselbe Menge $KMnO_4$ verbrauchten (14,85 ccm der $^1/_{10}$ n. Lösung von $KMnO_4$). Da nun das in den reduzierten 5 ccm *Mo* enthaltene dem Gewicht 0,1757 g MoO_3 entsprach, so war das *Mo* zu 4,78wertig reduziert. Es wurde dann dieselbe Lösung mit einer glatten Platinkathode weiter reduziert; nach 2 Stunden waren zur Oxydation von 5 ccm derselben Lösung 36,6 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$ nötig, d. h. das Molybdän war in der Lösung dreiwertig. Diesem Befund entspricht der Versuch 16, welcher auch durch ein hier nicht beschriebenes Experiment vollständig bestätigt wurde. Die Reduktion an einer Platinkathode erfolgt anfangs viel besser als an glattem Platin, und zwar ohne Spur von Wasserstoffentwicklung, dann aber sinkt plötzlich die Stromausbeute zu etwa 3 % und strebt sehr langsam nach Null. Aus der Kurve 16 und einer anderen hier nicht angegebenen Kurve hat es sich ergeben, dass dem Punkt, in welchem die zweite Phase der Reduktion mit geringer Stromausbeute sich einstellt, der Bildung einer fünfwertigen Verbindung des Molybdäns entspricht. (Nach der bis zu diesem Zeitpunkt verbrauchten Strommenge war das *Mo* zu 5,05-, bezw. zu 5,004wertig reduziert worden.) Eine ganz ähnliche Beobachtung wurde auch bei der Reduktion des $Ti^{....}$ zu $Ti^{...}$ gemacht [1]). Das platinierte Platin beschleunigt nämlich diese elektrolytische Reduktion, welche trotzdem an solcher Kathode nicht vollständig wie an den anderen Metallen erfolgen kann.

Die Erläuterung dieser interessanten Erscheinung wird später gegeben, da dieselbe mit dem Verhalten des kathodischen Potentials während der Reduktion in enger Beziehung steht. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass die merkwürdige Erscheinung, dass die erste Phase dieser Reduktion mit höherer Ausbeute wie an einer glatten Platinkathode, obwohl die Ueberspannung der letzteren etwa 0,5 Volt beträgt, stattfindet, ist vollständig mit einer Beobachtung von Åkerberg [2]) vergleichbar.

Dieser Forscher fand nämlich, dass die Oxalsäure in stark schwefelsaurer Lösung an einer glatten Platinanode nicht oder nur spurenweise zersetzt wird, dass aber bei Anwendung einer platinierten Platinanode die Oxydation der Oxalsäure mit guter Ausbeute vor sich geht. Es wurde aus dieser Erscheinung der Schluss gezogen, dass die Oxalsäurezersetzung eine rein chemische Wirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs ist. Dass auch bei der Reduktion der Molybdänsäure die Reaktion durch Einwirkung des entladenen Wasserstoffs erfolgt, und durch Einfluss des Platinmohrs katalytisch beschleunigt wird, wird durch die folgende von mir beobachtete Tatsache bestätigt. Wenn durch eine Lösung von Molybdänsäure ein Strom von gasförmigem Wasserstoff durchgeleitet wird, findet keine Reaktion statt, wenn aber in die Lösung eine Rolle aus platiniertem Platinnetz getaucht wird, so wird die Molybdänsäure stark reduziert, was ich auch titrimetrisch beweisen konnte. Diese durch Wasserstoffgas bewirkte Reduktion einer wässerigen Lösung findet ihr Analogon in der an einem platinierten Platinblech beobachteten [3]) Reaktion

$$H_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$$

sowie in der von Paal [4]) neuerdings ausgeführten Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin durch Einwirkung des gasförmigen Wasserstoffs auf eine Mischung von einer alkoholischen Lösung des Nitrobenzols mit einer wässerigen Kolloïdallösung von Palladium. Es sei noch erwähnt, dass es Paal nicht gelungen ist,

---

1) Nach einer liebenswürdigen Privatmitteilung des Herrn Professor Foerster, welchem ich auch für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit freundlichst erteilten wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 161 bis 190.

3) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396 (1902).

4) Chem. Gesellschaft in Erlangen, Sitz.-Ber. vom 3. Februar 1905; Chem.-Ztg. **29**, 272 (1905).

Tabelle 8.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)₁ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)₂ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	($KMnO_4$) in Kubikcentimetern	(S.-M.)₃ in Amp.-Std.	(S.-M.)₄ in Amp.-Std.	w	Kathodenmaterial
20	3,11	2,623	87,84	2,304	110	—	34,06	2,01	—	—	Blei

Tabelle 9.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)₁ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)₂ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	($KMnO_4$) in Kubikcentimetern	(S.-M.)₃ in Amp.-Std.	(S.-M.)₄ in Amp.-Std.	w	Kathodenmaterial
21	8,10	6,831	28,79	1,966	116	3,353	28,89	1,797	1,873	3,121	Quecksilber
22	5,18	4,369	46,81	2,045	112	3,467	30,50	1,875	1,933	3,196	Blei
23	3,04	2,564	77,23	1,980	115	—	32,35	1,995	—	—	Zinn
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	glattes Platin.

Tabelle 10.

Nr.	Cu in Gramm	(S.-M.)₁ in Amp.-Std.	S.-Ausb. %	(S.-M.)₂ in Amp.-Std.	v in Kubikcentimetern	(MoO_3) in Gramm	($KMnO_4$) in Kubikcentimetern	(S.-M.)₃ in Amp.-Std.	(S.-M.)₄ in Amp.-Std.	w	Kathodenmaterial
25	7,99	6,673	24,52	1,625	111	3,35	32,0	1,867	1,872	3,015	Platin
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Quecksilber

dieselbe Reaktion durch katalytische Wirkung des Palladiumschwarzes hervorzurufen. Aus meinen Versuchen geht nun hervor, dass an platiniertem Platin die Reduktion der Molybdänsäure zu fünfwertigem Molybdän viel schneller als an blankem Platin erfolgt, obwohl das Potential im ersten Falle viel tiefer liegt, wie ich später zeigen werde. Die rein chemische Wirkung des Kathodenmetalls muss in diesem Falle ausgeschlossen werden, es bleibt also nichts übrig als die Annahme, dass das Platinschwarz die sekundäre Reaktion des entladenen Wasserstoffes auf die Molybdänsäure eigentlich katalytisch beschleunigt. Dadurch wird aber noch bewiesen, dass die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure zu MoX_5 nicht primär, d. h. durch Entladung von sechswertigen Ionen, sondern sekundär erfolgt.

Zu demselben Schlusse führt auch die Betrachtung, dass die direkte Entladung der $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, wie die kathodische Metallabscheidung, soviel wir wissen, mit so grosser Geschwindigkeit erfolgen sollte, dass sie katalytisch nicht beschleunigt werden könnte. Und auch wenn in diesem Falle neben der Reduktion Wasserstoffentwicklung stattfindet, kann gegen diese Beweisführung der Einwand nicht erhoben werden, dass die der Reduktion entsprechende Stromausbeute durch eine Verzögerung der Wasserstoffentwicklung erhöht werden könnte, da an platiniertem Platin die letztere viel leichter erfolgt als an den anderen Kathoden. Endlich sei noch erwähnt, dass auch in Lösungen von MoO_3 in 1,85 n. HCl die Verschiedenheit des Reduktionsverlaufes bei Anwendung von Quecksilber- oder Bleikathode sehr scharf ist, wie aus den folgenden Ergebnissen und aus denen des Versuches 9 hervorgeht (siehe auch Fig. 52 auf S. 162).

Versuch 20.

Bleikathode HCl 1,85 n.						
t'	102	104	109	114	121	125
S.-Ausb. %	H_2-Entw.	63,7	45,06	28,64	18,84	Schluss

Aus dem Vergleich der Kurven 13, 17 und 20 ist auch leicht ersichtlich, dass die Konzentration der Salzsäure keinen Einfluss auf den Reduktionsvorgang an Blei ausübt.

B) Elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in schwefelsaurer Lösung.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich schon erwähnt, dass auch die schwefelsaure Lösung der Molybdänsäure, an der Quecksilberkathode reduziert, eine grüne Lösung des dreiwertigen Molybdäns liefert. Einige Versuche, die in der Absicht angestellt worden waren, kristallisierte Verbindungen des $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$-Sulfates aus den reduzierten Lösungen darzustellen, sind erfolglos geblieben. Hier werden einige Untersuchungen beschrieben, die über die Reduktion von Lösungen der Molybdänsäure in 3 n. H_2SO_4 (Versuch 21, 22, 23, 24), Tabelle 9 und Fig. 53 (S. 162), und in 10 n. Säure (Versuch 25 und 26), Tabelle 10 und Fig. 54 (S. 162), ausgeführt wurden. Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei dem Studium des Einflusses des Kathodenmaterials für die salzsauren Lösungen, d. h. $D_K = 0{,}042$ Amp/qcm, Temperatur = 18 bis 20°.

1) Gazz. Chim. Ital. 33, II (1903).

Fig. 52.

Fig. 53.

Fig. 54.

Bei einigen dieser Versuche wurde der Verlauf der Elektrolyse gasanalytisch bestimmt, ohne jedoch die Reduktionsstufe der reduzierten Lösung und die Stromausbeute zu bestimmen, da ich diese Angaben als überflüssig gehalten habe. Ich konnte durch zahlreiche Bestimmungen

mich überzeugen, dass auch hier wie in den salzsauren Lösungen die tiefere erreichte Reduktionsstufe der Bildung des $Mo^{\cdots}$-Sulfats entspricht.

Versuch 21.

Quecksilberkathode H_2SO_4 3/1 n.				Klemmenspannung 3,3 Volt					
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
6	98.18	66	83,36	141	33,05	247	4,56	374	0,18
21	91.98	88	73,68	156	25,22	316	1,21	398	0,12
36	93.06	106	57,53	171	18,17	331	0,71	414	0,0
51	91,68	122	44,71	236	6,10	359	0,50	436	Schluss

Versuch 22.

Bleikathode H_2SO_4 3 n.				Klemmenspannung 3,2 Volt.					
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
10	H_2-Entw.	73	100,00	129	43,60	188	8,26	248	0,02
18	99,24	88	93,39	144	30,68	214	1,98	260	0,00
34	99,86	99	81,27	157	14,83	227	1,06	283	Schluss
41	100,00	113	65,32	175	10,18	239	0,60		

Versuch 23.

Zinnkathode H_2SO_4 3 n.						
t'	120	127	138	150	160	168
S.-Ausb. %	H_2-Entw.	66,58	9,72	3,45	1,62	Schluss

Versuch 24.

Platinkathode H_2SO_4 3 n.				Klemmenspannung 2,8 Volt					
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
5	55,91	37	87,87	68	83,94	104	82,0	140	42,27
16	82,27	48	87,06	79	83,21	115	74,0	390	0,0
27	86,49	58	86,38	89	83,37	127	58,2		

Versuch 25.

Platinkathode H_2SO_4 10 n.									
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
6	47.36	59	90,56	119	52,17	209	13,11	342	1,16
18	52,33	74	82,25	132	43,53	220	10,20	360	0,71
30	85,77	94	71,21	189	15,64	231	8,02	380	0,00
42	92,86	104	59,78	199	15,05	325	2,13	407	Schluss

Versuch 26.

Platinkathode H_2SO_4 10 n.									
t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %	t'	S.-Ausb. %
49	H_2-Entw.	89	31,58	156	38,51	196	30,98	514	2,31
58	36,46	104	30,65	166	34,85	207	27,16		
68	35,83	136	37,13	176	34,65	395	5,70		
77	34,37	146	38,25	186	39,86	434	3,73		

Nicht leicht verständlich ist hier das Verhalten der Quecksilberkathode. In der Lösung von 3 n. H_2SO_4 (21) ist der Verlauf der Elektrolyse sehr regelmässig und vollständig mit dem der Reduktion in 9 n. HCl vergleichbar, während bei der Reduktion in 10 n. H_2SO_4 Unregelmässigkeiten in der Stromausbeutekurve (26) hervortreten. Zuerst ist die Stromausbeute $^{100}/_{100}$, d. h. viel höher als in der Lösung von 3 n. H_2SO_4, dann aber sinkt dieselbe plötzlich zu etwa 35 %, um von diesem Punkt an langsam anzuwachsen und wieder abzunehmen. Diese zweite Phase der Reduktion erinnert an die Kurve 8. Ueber die Bildung des Molybdänamalgams oder eines Diaphragmas aus einer unlöslichen Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure habe ich keine Beobachtung gemacht, und man kann auch nicht leicht erklären, warum diese Erscheinungen in der verdünnten Schwefelsäure nicht eintreten. Bemerkenswert ist das Verhalten des Platins; der Gang der Reduktion wird von der Konzentration der Schwefelsäure nicht besonders beeinflusst, nur ist die Stromausbeute in der verdünnteren Lösung (24) höher als in der konzentrierteren (25). Die Eigentümlichkeit dieser Kurven liegt darin, dass am Anfang der Reduktion die Stromausbeute viel tiefer liegt als nach einiger Zeit. Das Maximum der Stromausbeute wird nach etwa 40 Minuten erreicht.

Diese Erscheinung könnte auch der Abscheidung von kleinen Mengen von Molybdän oder dem Verschwinden eines zuerst gebildeten Diaphragmas zugeschrieben werden. Ich habe in der Tat beobachtet, dass am Anfang der Reduktion die Platinkathode sich sehr schwach gelblich färbt und dass diese Farbe am Ende der Elektrolyse verschwunden war. Ausserdem konnte ich bei derselben Reduktion von Molybdänsäure in $^3/_1$ n. H_2SO_4 beobachten, dass die zuerst an der Kathode entstandene blaue Molybdänverbindung sehr langsam in Lösung geht, so dass auch die Anwesenheit dieses Stoffes die Reduktion erschweren könnte. Die Kurven 15 und 19, die den Verlauf der Reduktion von MoO_3-Lösungen in $^9/_1$ n. und $^4/_1$ n. HCl an glattem Platin wiedergeben, zeigen nun mit den Kurven 24 und 25 eine gewisse Analogie, die dafür zu sprechen scheint, dass in beiden Fällen dieselben Vorgänge auftreten. Die Hemmung, die der Reduktion am Anfang entgegengestellt zu werden scheint, tritt aber auch in den von Löb und Schmitt[1]) ausgeführten Versuchen über die Reduktion des *m*-Nitrotoluols mit Zink- und Nickelkathode ein, wo die Abscheidung eines fremden Metalles oder eines Metalloxydes nicht möglich war. Diese Erscheinungen könnten nun auch eine gemeinsame

1) Z. f. Elektroch. **10**, 754 bis 756 (1904) und Fig. 176 u. 177.

Erklärung darin finden, dass die Reduktionskraft des Wasserstoffes bei dem Fortschreiten der Reduktion durch das Ansteigen des Kathodenpotentials eine Zunahme erfährt, die auch von Müller und Weber[1]) während der Reduktion des Nitrats und des Nitrits beobachtet wurde, da die Höhe des Kathodenpotentials maassgebend für die Reduktionskraft ist. Ausserdem wurde auch neuerlich von Tafel[2]) gezeigt, dass die Wasserstoffpolarisation einer Platinkathode ein zeitliches Ansteigen erfährt, und dieselbe Erscheinung kann man deswegen nicht ausschliessen, wenn sich, wie in unserem Falle, an der Kathode gleichzeitig Reduktion und Wasserstoffentwicklung abspielen. Zu derselben Annahme führt die besonders von Russ[3]) hervorgehobene Wirkung der Vorgeschichte der Kathode. Eine Kathode, die vorher mit Wasserstoff polarisiert wurde, zeigt nämlich einen aktiveren Zustand und verhält sich viel stärker reduzierend, als eine solche, die nicht vorher polarisiert wurde.

Es ist also auch wahrscheinlich, dass bei ein und demselben Reduktionsvorgang, bei dem gleichzeitig Wasserstoff entwickelt wird, die Kathode diese Aktivierung erfährt, und dass der Einfluss des Potentialanstieges die entgegenwirkende Abnahme der Depolarisationskonzentration überwindet und das Anwachsen der Stromausbeute bedingt. Das Auftreten einer Aktivierung der Kathode wurde auch von Cohen und Jahn[4]) bei der Reduktion der Kohlensäure mit amalgamierter Zinkkathode beobachtet, und ähnliche Erscheinungen des Potentialanstieges wurden an der Anode von Foerster und Müller[5]), Müller und Friedberger[6]), von Foerster und Friessner[7]) u. s. w. schon oft nachgewiesen.

Wenn wir nun die Ergebnisse des Versuches 22 betrachten, bei dem die Reduktion der Molybdänsäure in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode ausgeführt wurde, so müssen wir konstatieren, dass die Reduktion ganz anders als in salzsaurer Lösung verläuft. In der Tat verhält sich die Bleikathode in der schwefelsauren Lösung, der geringen Löslichkeit des $PbSO_4$ wegen, wie eine unangreifbare Kathode, wie es schon von Löb und Moore[8]) betont wurde. Am Zinn dagegen (Versuch 23), das auch in der schwefelsauren Lösung während der Elektrolyse aufgelöst wird, erfolgt die Reduktion in derselben Weise wie bei der salzsauren Lösung. Es scheint also, dass weder die Ueberspannung, noch die katalytische Wirkung der Kathode, aber die Anwesenheit der Metallionen in der Lösung das eigentümliche Verhalten der Blei- und Zinnkathode bedingt. Die schwefelsauren Lösungen der Molybdänsäure färben sich während der Reduktion zuerst blau, dann braun und endlich tief olivengrün und werden sehr schnell an der Luft braunrot. Wenn die Reduktion sehr lange fortgesetzt wird, besonders an Bleikathoden, wird auch die Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff reduziert.

C) Reduktion der Molybdänsäure in oxalsaurer Lösung.

Die bei diesen Versuchen angewandte Kathodenlösung enthielt stets 3,5 % MoO_3 in 2 n. Oxalsäure. Die reduzierten Lösungen sind intensiv braungelb gefärbt und undurchsichtig; durch Eindampfen auf dem Wasserbade oder durch Eindunsten im Vakuum, auch unter Zusatz von Alkalioxalaten liefert diese reduzierte Lösung keine kristallisierten Molybdänverbindungen, wahrscheinlich, weil das $Mo^{\cdots}$-Oxalat und seine Doppelsalze, ähnlich den Chromioxalaten, bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht löslich sind. Die eingedampften Lösungen liefern nach Entfernung der abgeschiedenen Oxalsäure oder der Oxalate als Rückstand eine braune, sirupdicke Flüssigkeit.

Es sei noch bemerkt, dass in diesen reduzierten Lösungen stets eine kleine Menge eines intensiv roten Pulvers suspendiert war, das beim Stehenlassen sich auf dem Boden des Gefässes absetzt. Leider war die Menge dieser Substanz so gering, dass dieselbe niemals der quantitativen Analyse unterworfen werden konnte. Der Reduktionsgrad des Molybdäns konnte in diesen Lösungen durch Titration mit Kaliumpermanganat wegen der Anwesenheit von Oxalsäure nicht genau bestimmt werden. Wenn zu der reduzierten Lösung in der Kälte nach Zusatz von Schwefelsäure die titrierte Permanganatlösung hinzugefügt wird, so kann man doch das Verschwinden der braunen Farbe, das der vollständigen Oxydation des Molybdäns entspricht, ziemlich genau bestimmen. Die dazu erforderliche Menge des Permanganats entspricht annähernd dem zur Oxydation des dreiwertigen Molybdäns theoretisch nötigen Sauerstoff, was mindestens zeigt, dass auch in der oxalsauren Lösung das Molybdän nicht tiefer elektrolytisch reduziert werden kann. Zu demselben Schluss führt auch die Rechnung der Oxydationsstufe des Molybdäns auf Grund der zur Reduktion verbrauchten Strommenge und des Gewichts $(MoO_3)_2$ der Molybdänsäure, die vor der Reduktion in der Kathodenlösung vorhanden war, wie die w_2-Werte der folgenden Tabelle 11 beweisen. Falsche Werte w_1 erhält man dagegen,

1) Z. f. Elektroch. **9**, 955 bis 967.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 641 (1905).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 641.
4) Berl. Ber. **37**, 284 (1904).
5) Z. f. Elektroch. **8**, 515.
6) Z. f. Elektroch. **8**, 230 (1902).
7) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2515.
8) Löb und Moore, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 418.

Tabelle 11.

Nr.	*Cu* in Gramm	(S.-M.)$_1$ in Amp.-Std.	(S.-Ausb.) %	(S.-M.)$_2$ in Amp.-Std.	*v* in Kubikcentimetern	$(MoO_3)_1$ in Gramm	$(MoO_3)_2$ in Gramm	(S.-M.)$_4$ in Amp.-Std.	w_1	w	Kathodenmaterial
27	8,65	7,295	27,46	2,003	—	—	3,7	2,067	—	3,09	Quecksilber
28	11,33	9,555	22,26	2,060	152	2,894	3,7	1,617	2,179	3,01	Platin
29	8,60	7,254	29,61	2,148	156	3,033	3,7	1,695	2,197	2,88	Blei
30	6,97	5,947	33,01	1,940	142	3,249	3,7	1,815	2,793	3,18	Zinn

Versuch 28.

Platinkathode $H_2C_2O_4$ 2 n.											
t'	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %
6	53,54	59	69,60	112	74,94	175	16,70	279	4,24	422	3,28
19	43,29	70	84,88	133	57,75	237	6,81	367	3,71	482	2,08
36	28,34	84	91,93	152	37,70	248	5,54	377	3,95	516	0,71
47	66,00	98	88,40	164	26,45	267	5,38	394	3,85	562	Schluss

Fig. 55.

wenn die Oxydationsstufe aus den Werten $(MoO_3)_2$, welche der *Mo*-Menge entsprechen, die nach der Reduktion in der Kathodenlösung enthalten war, berechnet. Ich habe aber nachgewiesen, dass die auf diese Weise erhaltenen, zu tiefen Werte w_1 der Diffusion des Molybdäns durch die Zelle in die Anodenlösung zurückzuführen sind. Diese Diffusionserscheinung, welcher auch die erheblichen Abweichungen zwischen (S.-M.)$_2$ und (S.-M.)$_4$ zugeschrieben werden müssen, ist tatsächlich in diesem Falle viel grösser als in den salzsauren oder schwefelsauren Lösungen,

Versuch 27.

Quecksilberkathode $H_2C_2O_4$ 2 n.									
t'	S. Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %
9	79,63	88	70,58	153	30,26	244	5,27	411	2,03
23	77,00	98	68,18	163	25,16	265	4,62	439	1,83
38	77,30	113	63,02	220	9,04	278	4,11	450	Schluss
64	74,75	128	55,66	231	7,39	363	2,39		
75	72,12	143	36,66	235	6,68	388	2,45		

Versuch 29.

Bleikathode $H_2C_2O_4$ 2 n.									
t'	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %
6	91,81	91	98,18	161	28,51	336	6,25	471	2,84
17	97,56	111	85,58	222	14,74	346	5,75	536	1,96
31	98,64	124	48,16	232	12,90	372	4,57	547	1,73
51	99,35	136	38,19	243	13,11	406	3,91	553	Schluss
66	100,00	147	33,17	253	11,20	442	3,05		

Versuch 30.

Zinnkathode $C_2H_2O_4$ 2 n.									
t'	S.-Ausb. %	*t*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %	*t'*	S.-Ausb. %
2	H_2-Entw.	62	93,32	135	37,84	245	4,54	375	Schluss
7	81,48	77	90,61	148	31,59	262	2,69		
22	67,05	90	86,51	160	26,12	352	1,62		
47	81,97	122	48,84	229	7,32	367	0,86		

was beim Vergleichen der $(MoO_3)_1$- und $(MoO_3)_2$-Werte der Tabelle 11 deutlich hervorgeht und wahrscheinlich durch das Vorhandensein einer grossen Menge von komplexen, molybdänhaltigen Anionen erklärt werden kann. Es sei noch bemerkt, dass der Reduktionsvorgang nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maassstabe von der Anwesenheit der Oxalsäure beeinflusst wird, obwohl, wie bekannt, auch diese Säure unter Bildung von Glykol- und Glyoxylsäure elektrolytisch reduziert werden kann [1]). Bei Anwesenheit von Molybdänverbindungen scheint aber dieser Vorgang auszubleiben oder im unbedeutenden Verhältnis stattzufinden, da die Kurven der Fig. 55 nach der Reduktion des Molybdäns, wenn auch die Abscissenachse nicht berühren, doch von derselben nicht weit entfernt sind. Wahrscheinlich ist die ganze Oxalsäure in komplexen Verbindungen mit dem Molybdän vorhanden, und in diesem Zustande ist sie nicht so leicht reduzierbar wie die freie Säure.

In der oxalsauren wie in der schwefelsauren Lösung ist der Unterschied des Reduktionsverlaufes an den verschiedenen Kathoden nicht so deutlich wie in der salzsauren Lösung. Bei den ersten zwei Stunden treten zwar in dem Gang der Kurven Abweichungen auf, in der letzten Phase der Reduktion aber nähern sich alle allmählich der Abscissenachse (Fig. 55). Die erste Phase der Reduktion erfolgt an Blei mit fast vollständiger Stromausnutzung, und die ganze Kurve (29) ist sehr ähnlich der entsprechenden Kurve in schwefelsaurer Lösung. Diese Analogie findet ihre Erklärung in der Tatsache, dass in beiden Fällen das Blei nicht gelöst wird.

Auch das Zinn bildet in der oxalsauren Lösung eine unangreifbare Kathode und der Reduktionsverlauf (30) ist nicht mehr so eigentümlich wie in den anderen Lösungen, sondern sie verhält sich in diesem Falle annähernd wie die Platinkathode (28). Auch durch Vergleichen der gesamten Stromausbeuten (S.-Ausb.) der Tabellen 9 und 11 kann man leicht erkennen, dass die reduzierende Wirkung der *Sn*- und *Pb*-Kathoden in enger Beziehung mit ihrer Löslichkeit in der Kathodenlösung zu stehen scheint. Es sind also auch hier dieselben Hypothesen gültig, die zur Erklärung der Wirkung des Zusatzes von Metallsalzen bei der Reduktion der Nitrokörper formuliert wurden [1]). Die Reduktion mit Quecksilberkathode (27) zeigt keine Eigentümlichkeit und die Erscheinungen, die in salzsaurer Lösung beobachtet wurden, bleiben aus. Am Platin (28) dagegen und am Zinn (30) nimmt die Stromausbeute zuerst rasch ab, um dann wieder anzusteigen bis zur Erreichung eines Maximums, so dass die Kurven zwei ausgesprochene Knickpunkte zeigen. Der höhere entspricht in beiden Fällen fast derselben Stromausbeute, der untere aber liegt am Platin viel tiefer (29 $^0/_0$) wie am Zinn (67 $^0/_0$). Die erste Abnahme der Stromausbeute ist wahrscheinlich von der Bildung eines Diaphragmas aus unlöslichen Verbindungen auf der Kathode verursacht. Der weitere Verlauf der Reduktion kann durch dieselben Betrachtungen, die bei der Besprechung der Versuche 24 und 25 auseinandergesetzt wurden, erklärt werden. Auffallend ist die Aehnlichkeit dieser Kurven mit denen, die von Löb und Schmitt [2]) bei der Reduktion des *m*-Nitrotoluols erhalten wurden.

(Fortsetzung folgt.)

1) Balbiano et Alessi, Gazz. chim. Ital. **12**, 190 (1882); Avey und Dales, Berl. Ber. **32**, 2237; Tafel und Friederichs, Berl. Ber. **37**, 3191 (1904).

1) Löb, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 641 und Die Elektrochemie der organischen Verbindungen, Halle 1905; Chilesotti, Z. f. Elektroch. **7**, 768 u. s. w.

2) l. c

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. of phys. Chem. 9 (Mai 05), 353—381. H. R. Carveth und B. E. Curry. Electrolytic Chromium II. Verff. setzen hier ihre auf S. 124 beschriebenen Versuche fort, indem sie sich speziell der Elektrolyse von Chromaten zuwenden. Sie besprechen zuerst die Frage über primäre und sekundäre Abscheidung und meinen, dass immer dann, wenn das abgeschiedene Element ein Nichtleiter der Elektrizität ist, sekundäre Reaktion vorliegt. Diese Annahme ist aber nicht nötig. Man muss vielmehr nach Ansicht des Referenten annehmen, dass die zunächst in metallisch leitender Form kathodisch abgeschiedenen Elemente, wie: *J*, *S*, *Se* u. s. w. sehr schnell eine andere nicht leitende Modifikation annehmen. Aus geschmolzenen oder wässerigen Alkalisalzen der folgenden Elemente hat man bisher die leitenden Metalle abscheiden können: *Pb*, *Sn*, *Zn*, *Te*, *As*, *Si*, *Mo*, *W*, *U*, *Ru* und *Os*. In diesen Fällen nimmt man an, dass das Metall im Anion steckt, aber zweifellos ist es auch in Ionenform vorhanden, wenn auch nur in sehr kleiner Konzentration. Verff. besprechen sehr eingehend die vorliegenden Versuche über die Elektrolyse von Chromaten. Erwähnt sei daraus die Beobachtung von Geuther, dass mehr Sauerstoff an der Anode entwickelt wird, als dem Faradayschen Gesetz entspricht, und dass der Chromniederschlag ein Maximum hat, wenn die Lösung einen Teil Chromsäure auf zehn Teile Wasser enthält. Ferner soll der Metallniederschlag mit der Zeit des Stromdurchganges kleiner werden. Je konzentrierter die Lösung, desto stärker ist die „Reduktion", je länger elektrolysiert ist, desto kleiner ist sie. Die Menge des niedergeschlagenen Chroms steht in direkter Beziehung zu der an der Faradayschen Ausbeute fehlenden Wasserstoffmenge

(d. h. zu der „Reduktion"). Buff hat diese Versuche nachgeprüft und hat sie nicht bestätigt gefunden. Ferner wird das Patent von Placet und Bonnet genauer besprochen, was von verschiedenen Seiten stark angezweifelt ist.

Verff. stellen sich nun die Fragen: Scheidet sich Chrom aus Chromsäurelösungen ab? Unter welchen Bedingungen und mit welcher Stromausbeute? Woher kommt es, dass die bisherigen Versuche so verschiedene Resultate gegeben haben? Findet Reduktion an der Kathode oder Oxydation an der Anode statt? Ist die Geuthersche Beobachtung mit dem Sauerstoffüberschuss richtig?

Verff. besprechen zunächst die chemischen Reaktionen der Chromsäure und die bekannten Versuche über die Passivität. Nach Hittorfs Versuchen soll sich je nach den Versuchsbedingungen das Chrom entweder hexavalent oder bivalent auflösen. Verff. fanden aber, dass die Aenderung der Wertigkeit eine allmähliche ist, und dass man durch ein systematisches Studium alle Stufen der Valenz bei dem Anodenvorgang erhält, die zwischen bivalent und hexavalent liegen. Wenn das Metall als Anode in Form eines hexavalenten Ions in Lösung geht, so würde dies nach der modernen Theorie der Voltazelle die Bedingung ergeben, dass das Metall eine Lösungstension besitzt, welche durch die Gegenwart von hexavalenten Chromionen bestimmt ist. Luther hat für diesen Wert $-0{,}9$ Volt gefunden. Die Annahme von Abegg und Cox scheint die wahrscheinlichste zu sein, dass freies CrO_3 in der Lösung existiert und sechswertige Chromionen abspaltet. Dieses würde dadurch bestätigt werden, wenn es gelänge, aus Chromsäurelösungen Chrom abzuscheiden.

Das ist nun der Fall, und Verff. arbeiteten die Chromabscheidung aus Chromatlösung im einzelnen durch. Bei den ersten Versuchen wurde käufliche Chromsäure benutzt, die aber viel Schwefelsäure enthielt. (Es wurde versucht, die EMK von Chrom in solchen Lösungen zu messen, aber die erhaltenen Werte waren ausserordentlich unsicher.) Es ergab sich allgemein, dass bei Konzentrationen zwischen 1 und 50 % Chromsäure die zur Metallabscheidung nötige Stromdichte bei 18° ungefähr 80 Amp/qdcm ist, während bei 90° die doppelte Stromdichte nötig ist. Bei diesen und den folgenden Versuchen war die Kathode ein 0,4 cm dicker *Pt*-Draht mit einer annähernden Oberfläche von 0,004 qdm. Bei niedrigen Stromdichten entwickelt sich Wasserstoff. Verff. fanden, dass das Chrom eine ausserordentlich grosse Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff hat. In einem Falle fanden sie das 250fache Volumen von absorbiertem H_2. Das Absorptionsvermögen scheint also grösser zu sein als selbst das von *Pd*. Als sulfatfrei gekaufte Chromsäure erwies sich ebenfalls als SO_4''- und NO_3'-haltig. Eine Elektrolyse wurde durchgeführt mit einer 14,28prozentigen Säure und bei 20°. Bei 0,11 Amp. ergab sich kein Metall und eine ganz schwache Reduktion, letztere wurde gemessen durch Vergleich des im Voltameter abgeschiedenen H_2 mit dem in der Zelle erhaltenen. Bei der zehnfachen Stromdichte betrug die Reduktion 22 bis 26 % und mehrere Milligramm Chrom wurden erhalten, ähnlich bei 1,7 und 1,9 Amp., bei 0,45 Amp. betrug die Reduktion über 30, und in ungefähr 1000 Sekunden erhielt man 10 mg Metall. Jedenfalls ergibt sich, dass Metallabscheidung mit dem am Faradayschen Gesetz fehlenden Wasserstoff parallel geht.

Jetzt wurden Versuche mit ganz reiner Säure gemacht, mit der Reese kein Chrom erhalten hat. Immerhin betrug die Verunreinigung noch 0,01 % H_2SO_4. (Es ist schwer, die Reinigung weiter zu treiben und die zu Leitfähigkeitsmessungen benutzten Chromsäurepräparate dürften auch nicht reiner gewesen sein.) Eine 14prozentige Lösung ergab mit 2 Volt keine Abscheidung. Die Aufnahme einer Zersetzungsspannungskurve ergab zwei Knicke, einen bei 1,6 Volt, wo H_2 entsteht, und einen bei 2,31 Volt, wo Chrom auftritt. Reese hat viel zu kleine Spannungen benutzt und daher kein Metall erhalten. Für die folgenden Versuche benutzten Verff. eine kleine Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel; in letzteren war die Zuführung zur Kathode eingeschmolzen. Ausserdem hatte das Gefäss ein Abführungsrohr für den Wasserstoff zur Messung der Reduktion. Zunächst wurde bei 20 und 90° eine 14,28prozentige Lösung mit 125 Amp/qdm elektrolysiert; folgende beiden Tabellen, die erste für 20, die zweite für 90° zeigen das Resultat, und mögen gleichzeitig als Beispiel dienen, in welcher Form Verff. ihre Versuche wiedergegeben haben.

Zeit in Sekunden	Gas im Voltameter	Gas in der Zelle	O_2 in der Zelle	H_2 in der Zelle	Reduktion in Prozent	Milligramm *Cr*
			I. Versuch, 20°.			
960	96,2	89,8	31,9	57,9	9,8	3,6
960	94,5	92,8	31,0	61,8	1,0	0,9
780	79,5	79,5	26,7	52,9	0,2	0,4
960	92,4	91,0	30,8	60,2	2,2	0,7
4800			nicht gemessen			
1020	93,9	93,0	31,0	62,0	1,0	0,4
			II. Versuch, frische Lösung, 90°.			
900	90,6	90,5	30,2	60,3	0,2	0,2
840	90,1	89,0	29,8	59,2	1,2	0,3
3600			nicht gemessen			
1080	98,4	97,1	31,7	65,4	0,3	0,2
1080			nicht gemessen			
840	97,9	96,2	32,0	64,2	1,5	0,2

Bei 20° scheidet sich also zuerst Metall ab, aber die Abscheidung und gleichzeitig der Reduktionsbetrag nehmen im Laufe des Versuchs ab. Bei 90° ist die Abscheidung minimal. Hiernach scheint es, dass die Anwesenheit von Verunreinigung wesentlich für die Chromabscheidung ist, was übrigens auch aus den Versuchen von Geuther und Buff hervorzugehen scheint, die stets Chrom erhalten haben. Die 14,28prozentige Chromsäurelösung wurde nun in Bezug auf H_2SO_4 einprozentig gemacht. Mit denselben Versuchsbedingungen wie oben betrug die Reduktion in der ersten Zeit 66 % mit fast 20 mg *Cr*-Abscheidung. Dann nahm die Reduktion langsam ab auf 52 % und nach längerer Elektrolyse auf Null. Es ergibt sich daraus, dass man die Hälfte des vorhandenen Chroms abscheiden kann, ohne dass die Ausbeute merklich geringer wird. Mit Bleianode war die Reduktion etwas geringer. Nun wurde die vorige Lösung auch in Bezug auf K_2SO_4 einprozentig gemacht. Die Resultate waren ungefähr dieselben. Im Anfang 70 % Reduktion und innerhalb 900 Sekunden 23 mg Chrom, die *Cr*-Abscheidung nahm aber schneller ab, als bei voriger Lösung.

Nun wurde zu der 14,28prozentigen Chromsäurelösung Kaliumchromat hinzugesetzt, so dass sie in Bezug auf dieses zehnprozentig wurde. Die Reduktion und die Metallabscheidung ist hier aber erheblich geringer als bei Zusatz von H_2SO_4. Auch Zufügung von etwas HNO_3 gab keine sehr viel besseren Resultate. Zusatz von Chlorionen in Form von HCl oder KCl gab ungefähr 40 % Reduktion und entsprechend etwa 15 mg Chrom in 1000 Sekunden.

Man erhält also Uebereinstimmung mit den Versuchen von Geuther, wenn man die Chromsäure absichtlich verunreinigt. Keinesfalls bekommt man Resultate, die mit dem Geutherschen vergleichbar

sind, mit reiner Säure, selbst nicht bei Aenderung der Temperatur zwischen 20 und 90°, der Stromdichte zwischen 10 und 250 Amp. und der Konzentration zwischen 1 und 50%. Die Versuche von Buff scheinen bei zu niedriger Stromdichte durchgeführt zu sein. Die Resultate von Placet und Bonnet mit käuflicher Chromsäure wurden hier also bestätigt und die Versuche aus anderen Veröffentlichungen, die gegen die Richtigkeit des Patentes von Placet und Bonnet sprechen, scheinen doch wohl unter anderen Versuchsbedingungen ausgeführt zu sein.

Nun tritt die Frage auf, wodurch wirkt H_2SO_4 auf die Ausbeute? Verff. meinen wohl mit Recht, dass die Anwesenheit vieler H-Ionen die Dissociation der Chromsäure zurückdrängt. Dadurch entsteht mehr CrO_3 und da dieses bei der Dissociation sechswertige Chromionen erzeugt, auch mehr Chromion. Eine andere Ausdrucksweise hierfür ist, dass die H_2SO_4 mit der CrO_3 unter Bildung eines dissociierenden sechswertigen Chromsulfates reagiert. Somit hat also die Schwefelsäure den günstigen Effekt auf die Chromabscheidung infolge der durch sie hervorgerufenen Erhöhung der $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration.

Bei den Versuchen wurde stets gefunden, dass die Lösung dunkel wurde, wahrscheinlich bildet sich Chromchromat $CrCrO_4$. Dasselbe ist von Maus (Pogg. Ann. **9**, 127 [1827]) chemisch dargestellt worden, und die für die chemische Darstellung nötigen Bedingungen liegen auch hier in der Kathodenzelle vor, wie Verff. im einzelnen auseinander setzen. Es scheint so, dass die Gegenwart der kathodischen Reduktionsprodukte die Ausbeute an Metall verringert, und dass daher der Ausbeuteabfall mit der Zeit rührt. Durch häufige Elektrolyse einer H_2SO_4-haltigen Chromlösung reicherten Verff. dieselbe an Chromchromat an; die dann angestellte Elektrolyse ergab in 700 Sekunden (die Versuchsbedingungen immer wie beim ersten Versuch angegeben) 4% Reduktion und 1 mg Chrom. Eine frische Lösung jedoch, die so verdünnt wurde, dass sie dieselbe Menge Chromsäure enthielt wie jene, aber kein Chromchromat, ergab in derselben Zeit 61% Reduktion und 15,6 mg Chrom. Die Anwesenheit von Chromchromat ist also offenbar schädlich für die Chromabscheidung.

Verff. zeigen nun, dass es leicht ist, die Säure zu Chromisalz zu reduzieren. Mit einer Anodendichte von 750 und einer Kathodendichte von 50 Amp. wurde in 10 Minuten vollständige Reduktion erreicht, Ozon entstand nicht. Eine solche Reduktion findet übrigens bekanntlich auch in der Grovezelle statt. Man wird einen Akkumulator mit Diaphragma bauen können, der Chrom- und Graphitelektroden in H_2SO_4 und H_2CrO_4 enthält; ein solcher dürfte aber nur einen kleinen Nutzeffekt haben. Verff. besprechen die Anwendung ihrer Methode in technischem Maassstabe. Es dürfte nicht zweifelhaft sein, dass sehr bald eine lohnende Methode zur Cr-Galvanoplastik gefunden wird, wenn Nachfrage vorhanden ist.

Aus der Zusammenfassung der Verff. sei noch folgendes hervorgehoben: Mindestens drei, vielleicht auch mehr Kathodenreaktionen und mehrere Oxydationsstufen des Chroms treten auf, d. h. in den verschiedenen Lösungen findet man Chromionen von vier verschiedenen Wertigkeiten. Es dürfte ein interessantes Problem sein, zu erforschen, ob die Anodenreaktionen dieselben in umgekehrter Richtung sind. Das Studium des Gleichgewichtes führte zur Annahme der Existenz von freiem CrO_3, welches wahrscheinlich in seine Ionen dissociiert ist. Chrom an der Anode dürfte sich zu CrO_3 auflösen, oder als sechswertiges Chromion. Es existiert ein ununterbrochener Uebergang zwischen den Versuchsbedingungen, bei denen es zweiwertig, und denen, wo es sechswertig auftritt. Verff. besprechen nun noch einmal die anderen vorliegenden Arbeiten und kommen zu dem Schlusse, dass die Kritik von Le Blanc an den Arbeiten von Geuther, Street, Placet und Bonnet einer Revision bedarf. Le Blanc ist wahrscheinlich zu seinem absprechenden Urteil dadurch gelangt, weil die anderen ihre Versuchsbedingungen nicht genau genug angegeben hatten. (Cornell University.)

H. D.

Ib. 9 (Mai 05), 381—391. J. M. Bell. Free Energy and Heat Capacity. Verf. vergleicht die vorliegenden experimentellen Daten mit der linearen Beziehung, die Richards und van't Hoff (Z. f. Elektroch. **10**, 640) zwischen dem Temperaturkoëffizienten der freien Energie E und demjenigen der Gesamtenergie U gefunden haben, und kommt zu dem Resultat, dass die Beziehung $\frac{dE}{dT} = -M\frac{dU}{dT}$ nicht richtig ist, weil die Ableitungen von van't Hoff und Richards auf ungenügenden experimentellen Daten fussen. Richards macht stillschweigend die unrichtige Voraussetzung, dass die Aenderung der Wärmekapazität unabhängig von der Temperatur ist. Es existiert überhaupt keine lineare Beziehung zwischen beiden Differentialquotienten. Genaueres bringen wir zusammen mit der Arbeit von Trevor (S. 133) und einer demnächst erscheinenden Arbeit von Nernst über dasselbe Thema in einem Repertorium. (Cornell University.)

H. D.

Ib. 392—398. Ralph C. Snowdon. The Electrolytic Precipitation of Silver. Die Arbeit schliesst sich an einen Vortrag von Bancroft (S. 133) über die Chemie bei der Galvanoplastik an und gibt experimentelle Versuche dazu. Dieser Artikel und der folgende:

Ib. 399—401. Ralph C. Snowdon. The Electrolytic Precipitation of Nickel on Nickel, der ein ähnliches Thema hat, werden in einem Bericht über die betreffende Versammlung der American Electrochemical Society besprochen werden. (Bancroft, Cornell University.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 15. Februar 1906:

12l. B. 37149. Verfahren zur Darstellung von Kalimagnesia oder Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium. F. Best, Wolfenbüttel. 10. 5. 04.

12q. E. 10430. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26. 11. 04.

12q. F. 20554. Verfahren zur Darstellung von *o*- und *m*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Anm. F. 20079. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 21. 8. 05.

12q. W. 24349. Verfahren zur Darstellung von p-Dichlorchrysazin; Zus. z. Anm. W. 23060. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 18. 8. 05.

18a. S. 18261. Verfahren zur Erzeugung verhüttbarer Erzbriketts. W. Schumacher, Osnabrück. 11. 7. 03.

Vom 19. Februar 1906:

12i. C. 12974. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumpersulfat aus Natriumsulfat. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und E. Müller, Dresden. 27. 8. 04.

12q. F. 20909. Verfahren zur Darstellung von n-alkylierten o- und m-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Anm. 20079. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15. 11. 05.

21c. A. 12515. Flüssigkeitswiderstand; Zus. z. Pat. 142059 Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 28. 10. 05.

40c. B. 40989. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogen. Ceritmetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym u. s. w.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle. W. Borchers, Aachen, und L. Stockem, Nürnberg. 23. 9. 05.

Vom 22. Februar 1906:

12q. B. 40600. Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten. M. Bodenstein, Leipzig. 29. 7. 05.

12q. E. 11112. Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Anm. 10430 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23. 8. 05.

12q. F. 19941. Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10. 3 05.

40a. K. 26893. Vorrichtung zur Verhütung von Flugstaubbildung in Röstöfen mit übereinander liegenden Herden und gesonderten Durchgängen für die aufsteigenden Gase und das niederfallende Erz; Zus. z. Pat. 165270. E. W. Kauffmann, Köln. 1. 3. 04.

40a. M. 23526. Verfahren zur Abröstung von Zinkblenden ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff; Zus. z. Pat. 160649. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Köln. 19. 5. 03.

40f. G. 21073. Verfahren zum Löten von Aluminium, bezw. aluminiumreichen Legierungen mittels Vor- und Hauptlot. O. Kuhn und R. Gebhard und H. Grabert, Berlin. 11. 3. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 19. Februar 1906:

1a. 169538. Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart; Zus. z. Pat. 155563. G. D. Delprat, Broken Hill, Neu-Süd-Wales. 13. 12. 03.

6a. 169669. Verfahren zur Malzbereitung mittels Chlorkalks oder anderer Hypochloritsalze. J. Effront, Brüssel. 8. 7. 05.

12e. 169514. Verfahren zum Absorbieren Gasen oder Dämpfen mittels Holzkohle. J. Dewar, Cambridge, Engl. 26. 4. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83. bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 16. 6. 04 anerkannt.)

12h. 169515. Elektrolytischer Apparat mit einer trommelförmigen rotierenden und einer feststehen, die erstere in geringem Abstande umgebenden, muldenförmigen Gefässelektrode. G. J. Atkins, Tottenham, Engl. 26. 11. 04.

12i. 169564. Verfahren zur Trennung der Bestandteile von flüssiger Luft. R. P. Pictet, Wilmersdorf bei Berlin. 6. 2. 00.

12l. 169644. Vorrichtung zum Eindampfen von Sole bei gleichzeitiger Gewinnung hochgespannten Dampfes. E. Moll, Linden b. Hannover. 10. 9. 04.

40a. 169494. Verfahren zum Abrösten und Sintern von geschwefelten Blei- oder Kupfererzen durch Verblasen in Gegenwart von Schlacke oder Stein. Société Anonyme des Mines des Bormettes und A. Lotti. Bormettes, Frankr. 11. 8. 04.

40a. 169612. Verfahren zur Gewinnung von Zink und anderen flüchtigen Metallen im Schachtofen. H. Mehner, Berlin-Friedenau. 1. 1. 04.

40a. 169613. Drehrohrofen mit rohrförmigen Kammern zum Abrösten von Schwefelkies. N. Kuhrke, Benrath. 2. 12. 04.

42i. 169497. Thermoelektrisches Pyrometer zum Messen der Temperatur geschmolzener Leiter. H. Bristol, Hoboken, V. St. A. 28. 6. 04.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Oesterreich.

Einspruchsfrist bis 15. März 1906.

Kl. 12d. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. Die durch Kondensation von Thioharnstoff mit Dialkylcyanessigestern und nachfolgender Verseifung erhältlichen 2-Thio-4,6-Dioxypyrimidine werden mit Oxydationsmitteln behandelt.

Kl. 12d. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. Dialkylmalondiamide werden mit neutralen Kohlensäureestern in Gegenwart von Alkalialkoholaten behandelt.

Kl. 12d. E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins. Dicyanamid wird mit Acitessigester, Malonsäureester, Cyanessigsäureester oder deren Substitutionsprodukten mit Hilfe alkalischer Mittel kondensiert.

Kl. 21b. J. H. Reid, Newark, V. St. A. Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus brennbaren Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase durch eine poröse, elektrisch leitende, den flüssigen Elektrolyten nicht durchlassende Wand in sauerstoffhaltige, heisse Alkalihydratlösung eingedrückt werden, in der, wie bekannt, der Sauerstoffgehalt durch Zuleiten von Sauerstoff erhalten wird, wobei in bekannter Weise die poröse Wand und der das Ganze aufnehmende Behälter als Elektroden dienen.

Kl. 75. Westdeutsche Thomasphosphatwerke, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure auf elektrischem Wege. Damit Salpetersäure, bezw. deren Verbindungen mit weniger als 50 % salpetriger Säure erhalten werden, sollen

zur Hervorbringung der elektrischen Entladungen weniger als 200 Watt verwendet werden.

Patenterteilungen.

Kl. 12. Pat. Nr. 23357. Apparat zum Eindampfen von Flüssigkeiten. F. A. Véron, Bern.

Kl. 12. Pat. Nr. 23371. Einrichtung zur Erzielung einer selbsttätigen Regulierung der innerhalb von Gasen oder Dämpfen übergehenden elektrischen Lichtbogen. Société Anonyme d'Etudes Electro-Chemiques, Genf.

Kl. 12. Pat. Nr. 23402. Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten oder breiartigen Stoffen zur Herstellung von Emulsionen. C. Guéritault, Paris.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23342. Verfahren zum Formieren von Bleisammlerplatten. General Storage Battery Co., Chicago.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23343. Gestell für Sammlerbatterieen. Th. A. Edison, Llewellyn-Park, V. St. A.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23344. Verfahren zur Herstellung von Depolarisationselektroden für galvanische Elemente. Ph. Delafon, Paris.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23346. Elektroden für elektrische Sammler. C. de Sedneff, Paris.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23351. Trockenelement. B. Shermann, London.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23375. Elektrode mit Kupferoxyd oder Kupferpulver als wirksamer Masse. G. A. Wedekind, Hamburg.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23377. Galvanische Batterie aus Trockenelementen. A. J. Jacobson, Hamburg.

Kl. 21 b. Pat. Nr. 23381. Verfahren zur Auffrischung von Stromsammlern mit alkalischem Elektrolyten. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A.

Ungarn.

Einspruchsfrist bis 13. März 1906.

C. 1281. J. Collmann und R. Bormann, Berlin. Verfahren zum Raffinieren von Zink und anderen Metallen durch Destillieren in ununterbrochenem Betriebe.

E. 1005. Société Electro-Métallurgique Française, Froges. Verfahren zur Herstellung von decarboriertem Gusseisen.

F. 1459. J. Fuchs, Frankfurt a. M. Vorrichtung zur elektrischen Behandlung von Pflanzen.

H. 2438. G. Hoffmann, Schöneberg. Verfahren zur Herstellung einer Masse zur Verbesserung von minderwertigem Stahl.

Einspruchsfrist bis 27. März 1906.

E. 1016. Elektrochemische Werke, Berlin Verfahren zur Herstellung von Formiaten. Ang. 18. 12. 05.

T. 1011. Westdeutsche Thomasphosphatwerke, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffverbindungen auf elektdischem Wege. Ang. 21. 4. 05.

EINE CHEMISCHE REICHSANSTALT.

Am 21. Februar versammelte sich in der Aula der Berliner Universität eine Schar von über 150 der hervorragendsten Vertreter chemischer Wissenschaft und Industrie[1]) auf Einladung der Herren Böttinger-Elberfeld, Brunck-Ludwigshafen, Delbrück-Berlin, Ehrensberger-Essen, Emil Fischer-Berlin, Heraeus-Hanau, Holtz-Berlin, Merck-Darmstadt, Nernst, Oppenheim-Berlin, Ostwald-Leipzig, Witt-Charlottenburg, um an der Hand eines im engeren Kreise ausgearbeiteten Planes Schritte für die Begründung einer chemischen Reichsanstalt zu beraten.

Dieser Plan, der der Initiative von Emil Fischer, W. Nernst und W. Ostwald entsprungen ist, hat bereits seit dem 14. Oktober 1905 einen engeren Kreis von Fachgenossen beschäftigt und zur Zusammenstellung einer Schrift geführt, auf deren Basis die jetzigen Verhandlungen ruhten. Im Oktober war das genannte engere Komitee zusammengetreten und hatte es sich angelegen sein lassen, von einer grossen Zahl einflussreicher Körperschaften, Vereine und öffentlicher Institute Meinungsäusserungen über den Plan zusammenzubringen, die in der Denkschrift mitgeteilt sind und fast ausnahmslos sehr wohlwollend, teilweise enthusiastisch zustimmend gehalten sind.

Der Vorsitzende der Versammlung, E. Fischer, referierte vor dem grossen geladenen Kreise über den Inhalt der Schrift, hob die besonders enge Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik auf dem Gebiete der Chemie hervor und betonte, dass seit Liebigs Zeiten die chemischen Unterrichts- und Forschungsanstalten Deutschlands allen Ländern voran geblieben sind, obwohl namentlich in neuester Zeit besonders Amerika grosse und Erfolg verheissende Anstrengungen macht, uns den Rang abzulaufen.

Wenn auch bisher die Wissenschaft im wesentlichen aus den Unterrichtslaboratorien erwachsen ist, so verhindert doch deren Eigenart die Durchführung wichtiger grundlegender und umfangreicher Untersuchungen wegen ihrer Beschränkung durch die Lehrpflichten und durch den Mangel an grossen Mitteln. Die deshalb gelegentlich erwogene Begründung rein akademischer Institute berge die Gefahr, bei Verlust des Kontaktes mit der akademischen Jugend und ohne Berührung mit der Technik auch die Fühlung mit den aktuellen Aufgaben der lebendigen Wissenschaft einzubüssen.

---

1) Unter der grossen Zahl der Anwesenden erkannte der Berichterstatter die folgenden Herren. Von den Vertretern der Behörden: Geh. Regierungsrat v. Buchka (R.-Schatzamt), Geh.-R. Delbrück-Berlin, Prof. Hagen (Phys. R.-A.), Geh. Regierungsrat Dr. Kerp (Gesundh.-A.), Geh. Regierungsrat Dr. Lewald (R.-A. des Inneren), Geheimrat Martens (Mater.-Prüf.-Amt), Wirkl. Geh. Ober-Regierungsrat Dr. Naumann (Kultusministerium), Geh. Ober-Regierungsrat Schmidt (Kultusministerium), Geh. Postrat Strecker (R.-Postamt), Ministerialdirektor Thiel (Landw.-Min.), Präsident der Phys. R.-A., Geh.-R. Prof. Dr. Warburg, Geh.-R. Prof. Dr. Will-Berlin; von Hochschullehrern: die Herren Beckmann-Leipzig, Biltz-Clausthal, Brunck-Freiberg, Buchner-Berlin, Bunte-Karlsruhe, E. Fischer-Berlin, Gabriel-Berlin, Harries-Kiel, Heyn-Charlottenburg, Hintz-Wiesbaden, Jacobson-Berlin, v. Knorre-Charlottenburg, Kurlbaum-Charlottenburg, Ladenburg-Breslau, Liebermann-Charlottenburg, Linde-München, Muthmann-München, Nernst-Berlin, Orth-Berlin, Ostwald-Leipzig, Pschorr-Berlin, Roth-Berlin, Rubens-Charlottenburg, Rubner-Berlin, Rassow-Leipzig, Seubert-Hannover, Stavenhagen-Berlin, Tammann-Göttingen, Thoms-Steglitz, Vongerichten-Jena, Wichelhaus-Berlin, Wallach-Göttingen; von Vertretern der Grossindustrie: Dr. Antrick (Schering)-Berlin, Dr. Bannow (Kahlbaum)-Berlin, Geheimrat Dr. Böttinger-Elberfeld, Professor Duisberg-Elberfeld, Dr. Elkan-Berlin, Professor Frank-Charlottenburg, Haarmann-Holzminden, Kommerzienrat de Haën-Hannover, Heraeus-Hanau, Kommerzienrat Dr. Hauff-Stuttgart, Kommerzienrat Holtz-Charlottenburg, Kommerzienrat Keferstein-Berlin, Professor G. Kraemer-Berlin, Professor Lepsius-Griesheim, Kommerzienrat Lohse-Berlin, A. March-Charlottenburg, Dr. ter Meer-Uerdingen a. Rh., Oppenheim-Berlin, Schlumberger (M. d. R.)-Mülhausen, Dr. O. Schott-Jena.

Kein Zweifel, dass eine chemische Reichsanstalt der Chemie neue wertvolle Förderung bringen werde, um die das Ausland im Falle der Ausführung uns in kurzem beneiden wird.

W. Nernst berichtet dann über die bisherigen Vorarbeiten des Ausschusses von 55 Personen, aus dem eine kleinere Kommission von 17 Mitgliedern sich abgeteilt und bereits die Reichsbehörden und mehrere Bundesregierungen von dem neuen Plan in Kenntnis gesetzt hat. Das wohlwollende Interesse, das von diesen entscheidenden Stellen der Sache entgegengebracht wurde, dokumentiert sich darin, dass die Herren Ministerialdirektoren Exz. Althoff und Thiel in das engere Komitee eingetreten sind, und dass den Verhandlungen in der Universität die Herren Wirkl. Geh. Ober-Regierungsrat Dr. Naumann, Geh. Ober-Reg.-Rat Schmidt und Geh. Reg.-Rat Lewald beiwohnten.

Viele grosse industrielle Verbände hatten ihre Zustimmung zu dem Plane zu erkennen gegeben und mehrfache wertvolle Anregungen für die Arbeitsaufgaben der künftigen Reichsanstalt eingesandt. Grosse Heiterkeit erregte es, dass einer ziemlich deutlichen Absage der Zuckerindustriellen eine rückhaltlose Zustimmung der Zuckertechniker gegenüber gestellt werden konnte.

Als Fazit konnte ausgesprochen werden, dass ein Bedürfnis für die Reichsanstalt von allen Seiten anerkannt wurde und dass die Fülle der mannigfaltigen Aufgaben auch die Gefahr von Kollisionen mit ähnlichen behördlichen Institutionen von vornherein auszuschliessen erlaube.

Ostwald führte die Tatsache an, dass eine grosse Zahl industrieller Einrichtungen chemische Laboratorien seit langem besitzen und dauernd erhalten, deren Betrieb in vielen Fällen erheblich grössere Geldmittel verbrauche, als für die künftige chemische Reichsanstalt veranschlagt seien. Dies beweise, wie eminent wertvoll und gewinnbringend solche Laboratorien arbeiten.

Die Unterrichtslaboratorien der Hochschulen bedürfen möglichst grosser Mannigfaltigkeit von Problemen und schliessen daher eine Erledigung weittragender Fragen mit ihrer Verfolgung bis in die letzten Einzelheiten aus; für ihre Bearbeitung sei gerade eine Reichsanstalt die gegebene Stätte.

Eine baldige Verwirklichung des Planes tue auch deshalb not, da sich in Washington bereits die Anfänge einer amerikanischen chemischen Reichsanstalt beim Bureau of Standard entwickelten und die bekannte Schnelligkeit der amerikanischen Welt die Gefahr einer Ueberflügelung Deutschlands in dieser Richtung nahe lege. Auch er sei der Ueberzeugung, dass eine solche grosse Anstalt unter der Obhut des Reiches besser unterzubringen sei, als selbständig aus privaten Mitteln zu gründen. Redner schloss mit dem Citat an die Adresse der Reichsregierung: „Versagen kannst du's nicht, gewähr' es bald!"

Duisberg-Elberfeld führte den Nutzen aus, den eine Reichsanstalt für die chemische Technik bringen müsse, indem sie eine unparteiische Instanz z. B. für Bestimmungsmethoden und andere wichtige Fragen der Praxis bilden werde.

Der Reichstagsabgeordnete Schlumberger betonte, wie wünschenswert auch für die Oeffentlichkeit die Verwirklichung des Planes sei, und stellt die lebhafte Zustimmung des Reichstages in Aussicht.

Bunte-Karlsruhe spricht für die Wahl Berlins als Sitzes der künftigen Reichsanstalt wegen der ständigen Fühlung, die sie mit anderen Centralanstalten haben müsse, und

E. Fischer unterstützt durch weitere triftige Gründe, die auch in den Aeusserungen der Deutschen chemischen Gesellschaft (Ber. 1906, **39**, 316 ff.) angeführt sind, die Ausführungen des Redners.

Martens-Berlin betont als Leiter des preussischen Material-Prüfungsamtes neben seiner prinzipiellen Zustimmung die Bedenken von Kollisionen der künftigen Anstalt mit bereits bestehenden, und die Wichtigkeit, solche durch den Gründungsplan von vornherein zu vermeiden.

Heyn-Charlottenburg, der Leiter des chemischen Laboratoriums des eben genannten Amtes, der ebenfalls dem Gesamtplan sympathisch zustimmt, macht seine Bedenken gegen die projektierte gutachtliche Tätigkeit der künftigen Anstalt geltend, diese werden aber durch eine sehr beifällig aufgenommene Gegenrede von Treumann-Hannover als unbegründet hingestellt.

Warburg hebt als Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt seine Sympathie für die künftige Schwesteranstalt hervor; ein Kompetenzkonflikt zwischen beiden sei keineswegs zu erwarten, vielmehr sehe er eine friedliche und erspriessliche Zusammenarbeit voraus, trotzdem die physikalisch-technische Reichsanstalt ein eigenes chemisches Laboratorium besitzt, dessen Leiter Mylius auch seinerseits in diesem Sinne beipflichtete.

Nach Schluss der Diskussion wurde der Antrag auf prinzipielle Zustimmung der Versammlung zu dem Plan der Begründung einer Reichsanstalt einstimmig angenommen. Ebenso einmütig wurde der Wahl Berlins als Ort für die Anstalt zugestimmt.

Betreffs der Organisation haben die Vorberatungen das Resultat ergeben, dass statt einer Trennung in je eine wissenschaftliche und technische Abteilung vielmehr die Gründung einzelner verhältnismässig selbständiger Abteilungen für bestimmte Gebiete vorzusehen sei. Dies trägt einerseits der engen Verquickung zwischen Wissenschaft und Technik besser Rechnung, anderseits gewährt es eine natürlichere Angliederung von neuen Abteilungen bei in Zukunft notwendig werdenden Erweiterungen des Arbeitsbereiches.

Oppenheim-Berlin referierte über diese Organisation und die veranschlagten Kosten: für die zunächst ins Auge gefassten vier Abteilungen, 1. für anorganische Arbeiten, speziell Atomgewichtsbestimmungen; 2. analytische Chemie; 3. organische Arbeiten; 4. physikalisch-chemische Abteilung, sind als Bau- und Einrichtungskosten, ausschliesslich Bauplatz, 1,6 Mill. Mk. veranschlagt, der sächliche Etat zu etwa 80000 Mk., der persönliche zu etwa 136000 Mk.

Obwohl der Referent selbst und eine Reihe anderer Stimmen diese Summen für erheblich zu niedrig ansah, wurde doch beschlossen, die obigen in der Denkschrift angeführten Summen als minimale Grundlage beizubehalten, da es ratsamer sei, später nachzufordern, als von Anfang an durch zu hohe Forderungen die Gründung zu erschweren. Der Referent betonte zum Schluss die Pflicht des Reiches, der chemischen Industrie in Anbetracht der Belastung durch die neuen Handelsverträge in dieser Gestalt durch die Verwirklichung des Planes eine verhältnismässig billige Entschädigung zu gewähren.

Der Vorsitzende E. Fischer beantragte nunmehr, die Kommission zu einer Petition an den Reichskanzler zu ermächtigen, in der auf der Grundlage der Denkschrift die Begründung einer chemischen Reichsanstalt erbeten wird. Die einstimmige Annahme dieses Antrages bildete den Schluss der denkwürdigen Versammlung, und nach der Tatkraft des bisher wirksam gewesenen Ausschusses und dem prinzipiellen Wohlwollen, das von allen Seiten dem wichtigen Plane entgegengebracht worden ist, steht zu erhoffen, dass die Verwirklichung nicht lange auf sich warten lassen wird. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Zum Generaldirektor der Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation in Stolberg wurde Geheimer Bergrat Weidtmann gewählt. — Der Dozent für Hüttenkunde, Regierungsbauführer F. Meyer, erhielt den Titel Professor.

Berlin. Der Direktor der Bergakademie, Geh. Bergrat Schmeisser, geht Ostern als Berghauptmann und Direktor des Königl. Oberbergamts nach Breslau. An seine Stelle tritt Oberbergrat Bornhardt-Bonn.

Cambridge (Harvard University). Prof. Dr. W. Ostwald wurde zum Ehrendoktor ernannt.

Petersburg. Professor der Physik A. S. Popow ist gestorben.

Wien (Technische Hochschule). Der emeritierte Professor der Chemie Dr. A. Bauer feierte seinen 70. Geburtstag.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1906.

Die Hauptversammlung unserer Gesellschaft soll in den Tagen vom 20. bis 23. Mai in Dresden stattfinden. Das allgemeine Programm wird sein:

Sonntag, den 20. Mai: Begrüssung der Teilnehmer.
Montag, den 21. Mai: Sitzung.
Dienstag, den 22. Mai, vormittags: Sitzung;
nachmittags: Besichtigungen;
abends: Festessen.
Mittwoch, den 23. Mai: Ausflug.
Die Anmeldung von Vorträgen wird baldigst erbeten.

VI. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, unter dem hohen Protektorate Sr. Majestät des Königs von Italien.

Unter Bezugnahme auf die in Heft 49 und 51 des vorigen Jahrganges gemachten Mitteilungen teilen wir jetzt mit, dass für den Kongress die Tage vom 26. April bis 3. Mai bestimmt sind. Alle unsere Mitglieder haben eine Broschüre, welche ein Anmeldeformular und alle weiteren, bis jetzt feststehenden Mitteilungen über die Abhaltung des Kongresses enthält, zugesandt bekommen. Weitere Exemplare können von dem Sekretariat des Kongresses, Rom, Via Panisperna Nr. 89, bezogen werden. Als Redner in den allgemeinen Sitzungen sind bis jetzt die Herren Henri Moissan, William Ramsay und Otto N. Witt angemeldet.

Für die für unsere Mitglieder besonders wichtige Sektion X, Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, deren Vorsitzender Herr Professor Rafaello Nasini in Padua ist, sind ebenfalls eine grössere Anzahl von Vorträgen angemeldet. Es handelt sich dabei um 28 Einzelvorträge und um sieben Themata, die zur Diskussion unter Ernennung von Referenten gestellt werden sollen. (Siehe Heft 6, S. 108 Z. f. Elektroch.)

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 16. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1053. Finkh, Dr. Karl, Berlin W., Nollendorf-Strasse 22; durch Stefan Jahn.
„ 1054. Volkmann, cand. phil. K. Th., Freiburg i. B., Hebel-Strasse 25; durch M. Trautz.
„ 1055. Mellor, Dr. J. W., Longport, Staffs., West View; durch K. Elbs.
„ 1056. Bradshaw, Dr. Lawrence, Manchester, The University, Electrochem. Depart.; durch K. Elbs.
„ 1057. Liesche, Dr. phil. Otto, Leipzig, Brüderstrasse 34; durch E. Beckmann.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1109. Paul, Dr. Josef, Bad. Rheinfelden, Elektrochemische Fabrik „Natrium“.
„ 1110. Moser, Alexander, Karlsruhe i. B., Kochstrasse 3.

Adressenänderungen.

Nr. 147. Fromont, jetzt: Ingénieur, 20 Avenue Rogier, Lüttich.
„ 217. Strecker, jetzt: München 23, Friedrichstrasse 2, I.
„ 684. Weber, jetzt: Griesheim a. M., Werk Elektron.
„ 724. Helfenstein, jetzt: Bosnische Elektrizitäts-A.-G., Wien VI/1, Magdalenenstrasse 8.
„ 730. Müller, jetzt: Mülhausen i. E., Illzacher Strasse 95.
„ 802. Brode, jetzt: Ludwigshafen a. Rh., Schützenstrasse 10.
„ 905. Stern, jetzt: Mannheim, Lameystrasse 14, II.
„ 936. Emmerich, jetzt: Berlin NW. 21, Dreyse-Strasse 18.
„ 947. Schott, jetzt: Geschäftsführer des Vereins für die Interessen der rheinischen Braunkohlen-Industrie.
„ 1015. Pott, jetzt: Freiburg i. B., Werderstrasse 8.
„ 1053. Weyl, jetzt: Ludwigshafen a. Rh., Badische Anilin- und Sodafabrik.

Gestorben.

Nr. 705. Schellenberg.

Berichtigungen zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 80. Elektrochemische Werke, G. m. b. H.: der Zusatz „per Adr. Herrn Dr. Stadler“ fällt weg.
„ 816. Sigrist: nicht Aluminium A.-G. Marseille, sondern Ingénieur-chimiste, Boulevard de la Madeleine 208, Marseille (Frankreich).

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 9. März 1906. Nr. 10. (S. 173—196.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DER MOLYBDÄNSÄURE IN SAURER LÖSUNG.

Von *A Chilesotti.*

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium des „Ro. Museo Industriale Italiano di Torino".)

II. Teil.

Ueber das elektromotorische Verhalten der Molybdänlösungen bei verschiedenen Reduktionsstufen.

Um den Mechanismus der elektrolytischen Reduktion der Molybdänsäure genauer kennen zu lernen, war es zuerst wünschenswert, die Kenntnis der eventuell während der Reduktion sich bildenden Zwischenprodukte gewinnen zu können. Zu diesem Zweck sind die vorliegenden Versuche angestellt worden, die zugleich entscheiden sollten, in welchem Zustand das Molybdäntrichlorid in der reduzierten Lösung vorhanden war.

Durch die Bestimmung des Potentialsprunges Platin/Molybdänlösung bei den verschiedenen Reduktionsstadien war die Möglichkeit gegeben, das Auftreten der verschiedenen, im Laufe der Reduktion auftretenden Oxydationsstufen des Molybdäns nachzuweisen. Wenn nämlich die Molybdänsäure nicht direkt in die $Mo X_3$-Verbindung reduziert würde, sondern sie zuerst vollständig in die fünfwertige Oxydationsstufe umgewandelt würde und dann dieses Zwischenprodukt weiter reduziert würde, so müsste das Oxydationspotential der Molybdänlösung eine stetige Funktion der entstandenen Menge der fünfwertigen Verbindung sein, bis zum vollständigen Verschwinden der Molybdänsäure. In der Tat, wenn die Reduktion nach dem Schema:

$$Mo O_4'' + 8 H^{\cdot} + 1 \ominus \longrightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4 H_2 O \quad (1)$$

erfolgt, lässt sich der Potentialsprung Platin/Molybdänlösung zu:

$$-\pi = \frac{RT}{F}\left[\ln K - \ln \frac{C_{Mo}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \cdot C_{H_2O}{}^4}{C_{MoO_4}{}'' \, C_{H^{\cdot}}{}^8}\right] \quad (2)$$

berechnen. Da aber in verdünnter Lösung gearbeitet wird, so kann $C_{H_2O}{}^4$ als konstant angenommen werden, und die obige Gleichung kann auch, wie folgt, in der Lutherschen Form ausgedrückt werden:

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{C_{Mo}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C_{MoO_4}{}'' \cdot C_H{}^8}$$
$$= ep'_{18^\circ} + 0{,}0575 \ln \frac{C_{Mo}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C_{MoO_4}{}'' \cdot C_H{}^8} \quad (3)$$

wo ep_{18° die von Wilsmor als elektrolytisches Potential bezeichnete Grösse ist, d. h. das Potential, das der maximalen Arbeit entspricht, die man gewinnen kann, wenn die Umwandlung der Molybdänsäure in die Pentaverbindung auf elektrischem Wege vor sich geht, wenn das Verhältnis $\frac{C_{Mo}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \cdot C_{H_2O}{}^4}{C_{MoO_4}{}'' \cdot C_H{}^8} = 1$ ist. Dieses elektrolytische Potential ist also eine der Gleichgewichtskonstante K des Systems

$$Mo O_4'' + 8 H^{\cdot} \longrightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4 OH_2$$

proportionale Grösse, da

$$ep'_T = -\frac{RT}{F} \ln K$$

ist. Bedenkt man nun, dass ep eine Konstante ist und dass $C_{MoO_4}{}''$ und $C_H{}^8$ nach der von der Formel (1) bestimmten Beziehung mit $C_{Mo}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sich ändern, so kann man die obige Formel (3) auch in der Form:

$$\pi = ep + Af \cdot [Mo X_5] \text{ Volt} \quad . \quad . \quad (4)$$

ausdrücken, da auch die Konzentration der $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in einem bestimmten Verhältnis mit der Konzentration der gesamten vorhandenen Pentaverbindung $[Mo X_5]$ ist. Das bedeutet, dass das gemessene Potential eine stetige Funktion der gebildeten fünfwertigen Verbindung ist. Wenn also die Werte des Potentialsprunges Platin/Molybdänlösung, und die Anzahl der Kubikcentimeter $KMnO_4$ die von ein und derselben Menge der reduzierten Lösung im Moment, wo die Messung ausgeführt wurde, verbraucht werden, graphisch aufträgt, so wird man eine bestimmte Kurve von regulärem Gang bekommen. Zu der Zeit aber, wo die ganze Molybdänsäure verbraucht ist (d. h. wo die verbrauchte Anzahl der Kubikcentimeter $KMnO_4$ gleich $^1/_3$ der zur Oxydation des gleichen Volumens der vollständig zu $Mo X_3$ reduzierten Lösung ist), muss die Kurve für diesen Wert (n_5) unstätig werden. Sie wird nämlich an dieser Stelle einen Sprung zeigen. Als die ganze Molybdänsäure in die fünfwertige Verbindung umgewandelt wird, wird die Funktion

$$\pi = ep' + 0{,}0575 \log \frac{C_{Mo}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \cdot C_{H_2O}{}^4}{C_{MoO_4}{}'' \cdot C_H{}^8}$$

unendlich, da $C_{MoO_4}{}''$ und deshalb

$$C_{MoO_4}{}'' \cdot C_{H^{\cdot}}{}^8 = 0$$

wird. Ein unendlich kleiner Fortschritt der Reduktion, was einer unendlich kleinen Zu-

nahme der Anzahl n der Kubikcentimeter $KMnO_4$ entspricht, wird aber die Entstehung eines neuen Systemes bewirken, dem eine neue Gleichgewichtskonstante K'' entspricht. Wenn z. B. die weitere Reduktion die MoX_5-Verbindung in die dreiwertige MoX_3 direkt umwandelt, wird das Potential eine plötzliche Aenderung erfahren, um den Wert zu erreichen, der dem neuen System, das die dreiwertige und die fünfwertige Oxydationsstufe des Molybdäns enthält, entspricht. Wenn die elektromotorisch wirksame Reaktion nach der Gleichung:

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot} + 2\oplus = Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

vor sich geht, so ist das Potential durch den Ausdruck:

$$\pi = \frac{RT}{2F} \cdot \ln K'' - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot}} \quad . \quad (6)$$

oder

$$\pi = ep_{18^0}'' + \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot}} \quad . \quad (7)$$

bestimmt.

Wenn wir also die Gleichung (7) mit der Gleichung (3) vergleichen und den Moment betrachten, wo in dem System nur noch minimale Mengen von H_2MoO_4 und bloss die ersten Spuren von MoX_3 vorhanden sind, d. h. wenn der Wert $\frac{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot}}$ gleich dem Wert $\frac{C_{Mo}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C_{MoO_4} \cdot C_H^8}$ angenommen werden kann, so ist ersichtlich, dass π eine beträchtliche Aenderung erfährt, da in diesem Punkt die Aenderung von π fast ausschliesslich von derjenigen von ep abhängt und ep das Maass der freien Energie von zwei ganz verschiedenen Reaktionen (1) und (5) und von der entsprechenden Gleichgewichtskonstante ist.

Wenn nun das Potential, welches dem neuen System entspricht, sich eingestellt hat, so wird es sich von diesem Punkt an nach der Gleichung (7) ändern, es wird aber wieder eine stetige Funktion der von demselben Volum der reduzierten Lösung verbrauchten Kubikcentimeter n_x der $KMnO_4$-Lösung, da wenn n_5 die Anzahl der Kubikcentimeter derselben Lösung, die zur Oxydation der fünfwertigen Verbindung nötig waren, bedeutet, so ist

$$\frac{C_{MoX_5}}{C_{MoX_3}} = \frac{3n_5 - n_x}{n_x - n_5}.$$

Die Gesamtkonzentration der fünf- und der dreiwertigen Verbindung sind aber in bestimmtem Verhältnis mit den Konzentrationen der entsprechenden freien Ionen, so dass auch in diesem Fall das Potential eine stetige Funktion der Kubikcentimeter $KMnO_4 (n_x)$, der Form $\pi = ep'' + A''(F'' n_x)$, sein wird. Wenn also bis zum Verbrauch der MoX_5-Verbindung nur die MoX_3-Verbindung sich bildet, und kein störender sekundärer Vorgang eintritt, muss die Kurve, Potential/Kubikcentimeter $KMnO_4$, einen regulären Verlauf zeigen. Ist dies nicht der Fall und zeigt dagegen die Kurve einen neuen Sprung oder eine plötzliche Richtungsänderung, so kann man auf das Auftreten einer neuen Ionenart oder einer sekundären Reaktion (wie z. B. Wasserstoffentwicklung an der Elektrode durch freiwillige Oxydation der stark reduzierenden Verbindung) schliessen.

Leider können aber aus diesen Versuchen die Konstanten des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Oxydationsformen, die bei der Reduktion der Molybdänsäure auftreten, nicht berechnet werden, da die Konzentrationen der betreffenden Ionen nicht bekannt sind und keine Methode für deren Bestimmung vorliegt, anderseits die grosse Neigung dieser Verbindungen, Komplexe zu bilden und auch hydrolytisch gespaltet zu werden, die Aufgabe noch mehr beschwert.

Es ist z. B. sehr wahrscheinlich, dass nicht nur die MoO_4''-Ionen, sondern auch die Ionen von komplexen Verbindungen der Molybdänsäure mit der vorhandenen Salzsäure an dem elektromotorischen Vorgang teilnehmen, und es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass komplexe Ionen $[MoCl_3 + nCl']$ neben den $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen elektromotorisch wirksam sind. Aus allen diesen Gründen können Schlussfolgerungen über die Gleichgewichtskonstanten und über die Ionenkonzentrationen aus diesen Versuchen nicht gezogen werden, dies würde auch die rechtmässige Bedeutung dieser Angaben übertreffen, deren Zweck reichlich erreicht würde, indem durch die Kenntnis der entstandenen Zwischenprodukte neues Licht auf den Mechanismus der Reduktion geworfen würde.

Experimenteller Teil.

Ein cylindrisches Glasgefäss diente als Kathodenraum und war mit 150 ccm der Molybdänlösung, die stets 3,5 % MoO_3 in HCl von bestimmter Konzentration enthielt, beschickt. Die Zusammensetzung der Lösung wurde so gewählt, dass diese Versuche mit denen des vorigen Kapitels vergleichbar sein könnten. Der Anodenraum bestand aus einer cylindrischen Tonzelle, welche dieselbe Lösung des Kathodenraumes und eine Platinanode enthielt und welche durch die grössere mittlere Bohrung eines Gummistopfens ging, das seinerseits das Glasgefäss luftdicht verschloss. Durch die fünf seitlichen Bohrungen desselben Gummistopfens waren zwei Glasröhren, die zum Durchleiten eines Gasstromes durch die Kathodenlösung dienten, die Platinkathode und die Elektrode aus Platinnetz, deren Potential gemessen werden sollte, welche beiden in Glasröhren angeschmolzen waren und endlich ein recht-

winklig gebogenes, in die Lösung tauchendes Glasrohr, geführt waren. Durch letzteres konnte man Proben der Kathodenlösung herausnehmen und ausserdem diente es auch als Heber, indem es mit einem zweiten, rechtwinklig gebogenen Glasrohr vermittelst eines mit Quetschhahn versehenen kurzen Gummischlauchs verbunden war. Die äussere Mündung des so gebildeten Hebers, durch welchen die Kathodenlösung gepresst werden konnte, war mit einem Filtrierpapierröllchen verschlossen, um die Diffusion zu vermeiden, und tauchte in der 1 n. KCl-Lösung eines kleinen Glascylinders, das die Verbindung der Kathodenlösung mit einer 1 n. Kalomelelektrode vermittelte. Diese 1 n Elektrode hatte die von Panchaud de Bottens[1]) beschriebene Form, welche sich als sehr zweckmässig erwiesen hat. Auf diese Weise konnte die EMK der Kette

$Pt \mid Mo$-Lösung — KCl 1 n. $HgCl \mid Hg$

und somit der Potentialsprung $Pt \mid Mo$-Lösung bestimmt werden, indem das Einzelpotential der 1 n. Kalomelelektrode = — 0,560 Volt gesetzt und der Potentialsprung Mo-Lösung | 1 n. KCl vernachlässigt würde. Die Messung der elektromotorischen Kraft war nach der bekannten Poggendorfschen Kompensationsmethode ausgeführt, indem ein Kapillarelektrometer nach Lippmann-Ostwald von der Empfindlichkeit eines Millivolt als Nullinstrument diente. Die in den Tabellen angegebenen Werte des absoluten Einzelpotentials π $Pt \mid Mo$-Lösung in absoluter Zählung wurden nach der bekannten Regel $\varepsilon = \pi_A - \pi_K$ berechnet, wobei ε die gemessene EMK der Kette, π_A das Anodenpotential, d. h. das Potential der Elektrode, an dem der positive Strom in die Lösung fliesst, und π_K das Kathodenpotential bezeichnet.

Bei der Ausführung der Versuche war zuerst durch die Kathodenlösung ein Wasserstoffstrom eingeleitet, um die Elektrode von Anfang an mit diesem Gas zu sättigen, damit das Kathodenpotential von dem entwickelten Wasserstoff nicht beeinflusst sein sollte. Der Wasserstoffstrom diente gleichzeitig zum Umrühren der Kathodenlösung und auch, um dieselbe vor der oxydierenden Wirkung der Luft zu schützen.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass bei Anwendung einer platinierten Platinelektrode die Molybdänsäure durch Wasserstoffgas reduziert wurde[2]) und dass anderseits das platinierte Platin die freiwillige Oxydation der reduzierten Lösung begünstigte, so dass die platinierte Elektrode mit einer aus glattem Platin ersetzt werden musste. Nach der ersten Messung des Potentials der Elektrode gegen die Molybdänsäurelösung, die schwer konstante Werte zeigte, wurde der primäre Strom eingeschaltet und die Reduktion angefangen.

Letztere wurde in bestimmten Zeitintervallen unterbrochen, und durch Titration von herausgenommenen Proben mit $KMnO_4$ wurde das Stadium der Reduktion bestimmt. In den Tabellen sind die Kubikcentimeter der $KMnO_4$-Lösung angegeben, die von demselben Volum (2 oder 3 ccm, je nach dem Versuch) der Kathodenlösung verbraucht wurden. Aus diesen Werten konnte man die Oxydationsstufe der in der Lösung enthaltenen Molybdänsäure berechnen, da der Versuch so lange fortgesetzt wurde, bis das zur Oxydation der Molybdänlösung nötige Permanganat konstant geworden war, was auf Grund der vorher besprochenen Versuche zu folgern erlaubte, dass das Molybdän vollständig in den dreiwertigen Zustand übergeführt war. Bezeichnet man nun die Anzahl Kubikcentimeter $KMnO_4$, die zur Oxydation eines bestimmten Volumens der vollständig reduzierten Lösung nötig waren, mit n_{III}, so ist die Oxydationsstufe des Molybdäns in dem Zeitpunkt, wo dasselbe Volumen der Kathodenlösung n_x ccm der $KMnO_4$-Lösung verbrauchte, durch die Formel $6 - \left(\frac{n_x}{n_{III}} \cdot 3\right)$ zu berechnen. Auf diese Weise wurden die Oxydationsstufen, die in den Diagrammen durch die punktierten Geraden und die entsprechenden römischen Zahlen bezeichnet werden, berechnet. Dabei wird es vorausgesetzt, dass bei der Reduktion die verschiedenen Oxydationsstufen des Molybdäns sich glatt nacheinander bilden, was aber nur in dem Falle zutrifft, wo die gestrichelte Gerade die erhaltene Kurve in einem Knickpunkt durchschneidet.

Nach der Titration mit $KMnO_4$ wurde die Bestimmung des Potentials π der Lösung gegen die Pt-Elektrode in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Messung dauerte bis zur Erreichung von möglichst konstanten Werten und die Richtigkeit der gewonnenen Ergebnisse wurde oft durch Wiederholung desselben Versuches bestätigt. Die dabei beobachteten Abweichungen lagen zwischen den Grenzen der hier gewünschten Genauigkeit, da der Verlauf der Kurven im wesentlichen stets derselbe blieb, indem dieselben Beziehungen zwischen Potentialänderungen und Oxydationsstufe hervorgingen.

Derselbe Verlauf der Kurve wurde auch beobachtet, wenn die Messungen des elektromotorischen Verhaltens der reduzierten Lösung nicht in dem elektrolytischen Trog, sondern in einem unabhängigen Gefäss und in CO_2 Atmosphäre ausgeführt wurden. In diesem Fall

1) Z. f. Elektroch. 8, 309 (1902).

2) Diese merkwürdige Erscheinung wurde schon früher, S. 161, näher beschrieben.

Versuch 31.

3,76 % MoO_3 in 9n. HCl.				t = 24 bis 26°.					
$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt
0	— 1,019	8,71	— 0,494	13,23	— 0,481	20,24	— 0,459	21,16	— 0,406
3,6	— 0,925	10,22	— 0,488	14,5	— 0,478	20,87	— 0,454	—	— 0,406
5,45	— 0,883	10,9	— 0,486	16,15	— 0,473	21,16	— 0,428	—	—
7,59	— 0,793	11,87	— 0,489(?)	19,16	— 0,465	21,26	— 0,415	—	—

wurde dieselbe von Panchaud de Bottens[1]) beschriebene Anordnung angewandt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 13 bis und der Fig. 58 wiedergegeben und sind mit denen des Versuches 32 zu vergleichen, da sie unter sonst gleichen Umständen gewonnen

Fig. 56.

wurden. Daraus geht hervor, dass der Gang der Kurve in beiden Fällen derselbe ist, obwohl im zweiten Fall die ganze Kurve nach oben verschoben sei. Das ist aber für den Zweck dieser Versuche nicht bedeutend, da es hier darauf ankommt, nicht die absoluten Werte, sondern die Aenderungen des Potentiales während der Reduktion zu bestimmen.

Die kathodische Flüssigkeit des Versuches 31 bestand aus einer 3,5 prozentigen Lösung von MoO_3 in $^9/_1$ n. HCl. Die unter ($KMnO_4$) bezeichneten Kubikcentimeter, der $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$-Lösung, wurden zur Oxydation von 3 ccm der kathodischen Lösung verbraucht. Bei der Betrachtung der oben stehenden Tabelle und der entsprechenden Fig. 56 ist zuerst zu bemerken, dass das Potential mit dem Fortsetzen der Reduktion von — 1,025 bis zu etwa — 0,8 regelmässig ansteigt; bei diesem Punkt wird die Platinelektrode, die sich vom Anfang der Reduktion als Kathode gegen die Kalomelelektrode verhalten hatte, plötzlich Anode, und dementsprechend zeigt die Kurve einen Sprung, da das Potential stärker anwächst als die Zunahme der Reduktion entsprechen würde.

Der beobachtete Knickpunkt entspricht nun der vollständigen Umwandlung der Molybdänsäure in einer Verbindung des fünfwertigen Molybdäns. Diese Erscheinung scheint also dafür zu sprechen, dass diese Verbindung das erste Zwischenprodukt der elektrolytischen Reduktion ist, was auch dadurch bestätigt wird, dass die elektrolysierte Lösung während dieser ersten Periode der Reduktion die smaragdgrüne Farbe der komplexen Clasonschen Salze des fünfwertigen Molybdäns annimmt. Durch Konzentration der Lösung, unter Zusatz von KCl, konnte ich aus dieser Lösung auch grüne Kristalle abscheiden. Die ganze Molybdänsäure wird also zuerst in komplexen Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, wahrscheinlich des Oxychlorids, $MoOCl_3$, umgewandelt. Nur wenn diese erste Phase der Reduktion vollständig ist, entstehen Verbindungen einer unteren Oxydationsstufe des Molybdäns und das Auftreten dieser neuen Ionen findet in dem raschen Anstieg des Potentiales seinen Ausdruck. Diese Vorstellung wird auch durch das Auftreten derselben Erscheinung in den anderen Kurven bestätigt und braucht nicht weiter diskutiert zu werden.

Sehr interessant ist der weitere Verlauf der Kurve zu verfolgen. Nachdem das Potential den höheren Wert von — 0,49 Volt erreicht hat, steigt die Kurve sehr langsam und nur wenn die Reduktion fast beendigt ist, zeigt sie einen Sprung, wobei das Potential rasch von — 0,45 auf — 0,40 Volt ansteigt.

In diesem zweiten Teil der Reduktion scheint also die fünfwertige zu der dreiwertigen Verbindung direkt reduziert zu werden, da, wenn sie zuerst in die Vierwertige umgewandelt würde, müsste die Kurve einen Knick in dem entsprechenden Punkt aufweisen, während dagegen nach dem ersten Sprung auf — 0,49 Volt die Kurve fast geradlinig bis zur Umwandlung des ganzen Molybdäns in die dreiwertige Verbindung ansteigt. Man kann also annehmen, dass

1) Z. f. Elektroch. 8, 309 (1902).

Versuch 32.

Kathodische Lösung = 3,67 % MoO_3 in 4 n. HCl.						t = 25 bis 28°.			
$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt
0	— 0,794	7,15	— 0,702	11,52	— 0,396	16,85	— 0,382	20,90	— 0,192
1,7	— 0,780	8,22	— 0,433	13,36	— 0,388	17,80	— 0,375	21,20	— 0,173
4,4	— 0,767	9,45	— 0,397	14,5	— 0,387	19,17	— 0,322	21,45	— 0,161
5,55	— 0,742	10,6	— 0,396	15,85	— 0,386	20,20	— 0,219	21,60	— 0,145

nach dem Verschwinden der letzten Spuren von Molybdänsäure die stärker reduzierenden dreiwertigen Ionen auftreten, deren Vorhandensein durch den Anstieg des Potentiales auf — 0,49 Volt angezeichnet wird. In der konzentrierten HCl-Lösung kommt aber das dreiwertige Molybdän, wie später erörtert wird, als komplexe beständige Verbindung vor, so dass die Konzentration der $Mo^{\cdots}$-Ionen, welche im Gleichgewicht mit der komplexen Verbindung stehen, sehr klein ist, und ihre Zunahme nur einen sehr geringen Anstieg des Potentiales bewirken kann, was tatsächlich der Beobachtung entspricht. Eine geringe Menge von vierwertigen Verbindungen, die sich nach der Gleichung

$$2\,MoX_4 \rightleftarrows MoX_5 + MoX_3$$

mit der Penta- und der dreiwertigen Verbindung im Gleichgewicht stehen würde, kann aber von vornherein nicht ausgeschlossen werden. Die vierwertige Verbindung muss aber ausserordentlich unbeständig sein. Die Bedeutung des letzten Sprunges des Potentiales soll später erörtert werden. Anders verhält sich die Lösung der Molybdänsäure in $^4/_1$ n. HCl, wie die folgenden Tabellen 32 u. 32a und die Kurven Fig. 57 und 58 zeigen.

Fig. 57.

Die ganze Kurve der Fig. 57 liegt höher als die Kurve der Fig. 56, d. h. das Potential ist positiver oder die Lösung zeigt stärkere Reduktionskraft als in der konzentrierteren Salzsäure. Die Abweichungen der Kurven Fig. 57 und 58, welche bezw. aus Messungen, die in dem Elektrolysierapparat und in einem gesonderten Gefäss, aber unter sonst gleichen anderen Umständen ausgeführt wurden, konstruiert worden sind, liegen vielleicht in der Schwierigkeit, mit der das Potential in der Fig. 57 sich konstant einstellte, wahrscheinlich infolge des Einflusses des Primärstromes. Nach dem ersten Sprung, der in den Kurven Fig. 57 und 58 bei — 0,70, bezw. bei

Fig. 58.

Versuch 32a.

$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt
0	— 0,885	5,3	— 0,383	8,95	— 0,357	14	— 0,103
3,35	— 0,789	6,4	— 0,373	13,2	— 0,156	13,8?	— 0,101
4,7	— 0,747	6,9	— 0,369	13,6	— 0,114	—	—

Versuch 33.

3,5 % MoO_3 in 2,7 n. HCl.

$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimeter	π in Volt
0,1	— 0,7765	6,03	— 0,717	8,5	— 0,325	14,55	— 0,296	19,0	— 0,142
2,67	— 0,752	6,65	— 0,643	9,68	— 0,323	15,71	— 0,265	29,55	0,109
3,60	— 0,748	7,10	— 0,368	10,9	— 0,313	16,80	— 0,227	19,90	— 0,103
4,67	— 0,724	7,55	— 0,323	12,11	— 0,309	18,20	— 0,1707	—	—
5,30	— 0,711	7,90	— 0,372	13,53	— 0,302	18,40	— 0,155	—	—

— 0,75 Volt liegt, steigt aber das Potential auf denselben Wert — 0,40 (— 0,41) Volt; während im Versuch 31 derselbe Wendepunkt etwa 0,1 Volt höher (— 0,49 Volt) liegt, dann nimmt die Kurve fast denselben Verlauf wie im Versuch 31, nur findet der letzte Anstieg viel früher statt, bei etwa — 0,35 bis — 0,37 Volt

Fig. 59.

und das Potential steigt rasch auf — 0,15 bis — 0,1 Volt, während im Versuch 31 der maximale Wert — 0,4 Volt war. Obwohl in den Versuchen 32 u. 32a der letzte Knickpunkt der Bildung einer Verbindung Mo_2X_7, die als ein Additionsprodukt $MoX_3 + MoX_4$ betrachtet werden könnte, entsprechen würde, deren Reduktion eine starke Zunahme der dreiwertigen Ionen ($2\,MoX_3$ für jedes negative Elektron) und deshalb einen raschen Anstieg des Potentiales herbeiführen würde, ist doch nicht nötig, diese Bildung anzunehmen, da die Sache anders erklärt werden kann. Die Lage des letzteren Sprunges scheint in Versuch 32 u. 32a nur zufälligerweise mit der hypotetischen Bildung der Mo_2X_7-Verbindung übereinzustimmen. Es sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass dieser Wendepunkt früher auftritt als im Versuch 31. Der Versuch 33, bei welchem eine 3,5 prozentige MoO_3-Lösung in 2,7 n. HCl reduziert wurde, lehrt, wie die Verdünnung der Salzsäure das Verhalten des kathodischen Potentiales beeinflusst (siehe Versuch 33 und Fig. 59).

Auch in diesem Fall erfolgt die Reduktion zuerst glatt und vollständig, bis zur Bildung der Pentaverbindung, während das Potential von — 0,77 auf — 0,65 Volt aufsteigt. Dieser Punkt, der dem Verschwinden der Molybdänsäure entspricht, liegt höher als der entsprechende der Versuche 1 u. 2, wahrscheinlich deshalb, dass, je verdünnter die Säure, desto grösser die Konzentration der elektromotorisch wirksamen Ionen des fünfwertigen Molybdäns ist. In der Tat, die Lösung in konzentrierter ($^9/_1$ n.) HCl hat die grüne Farbe der Clasonschen Salze, bei denen das MoX_5 ($MoOCl_3$) als Bestandteil von komplexen Anionen auftritt, die Lösungen in 4 u. 2,7 n. HCl zeigen dagegen die gelbbraune Farbe, die man durch Verdünnung der grünen Lösung mit Wasser — unter Zersetzung der komplexen Verbindung — erhält. Dieselbe Betrachtung ist auch für die dreiwertige Verbindung gültig, da durch viele Beobachtungen nachgewiesen wurde, dass in der konzentrierteren HCl-Lösung das $MoCl_3$ in komplexer Form vorhanden ist, während in der verdünnteren Lösung diese komplexen Gebilde nicht oder in geringerer Menge auftreten.

Dementsprechend an dem ersten Auftreten des $MoCl_3$ stellt sich das Potential bei — 0,325 Volt ein, d. h. viel höher als in den Versuchen 31 u. 32, bei denen der entsprechende Knick bei etwa — 0,4 und 0,49 liegt. Das zeigt also, dass, je verdünnter die Säure, desto stärker reduzierend wirkt die Lösung, bei demselben Gehalt an $MoCl_3$. Die Kurve (Fig. 59) zeigt in dem weiteren Verlauf keinen so ausgesprochenen Knick wie die Kurven 12 und 13. Sie steigt aber schon nach dem Wendepunkt etwas rascher als die anderen und bei einer Zusammensetzung, die ungefähr der Umwandlung in die Tetraverbindung entspricht, bei etwa — 0,3 Volt, wird der Anstieg noch steiler, bis zur Erreichung von — 0,1 Volt. Auch in diesem Fall hat also eine, obwohl nicht so ausge-

sprochene, Aenderung der Richtung der Kurve während der Umwandlung der Penta- in die dreiwertige Verbindung stattgefunden, dies tritt aber früher ein als in dem Versuch 32. Bei den drei verschiedenen HCl-Konzentrationen zeigen also die Lösungen dasselbe elektromotorische Verhalten, und zwar der erste Knickpunkt entspricht in jedem Fall der Bildung der Penta- und dem Auftreten der dreiwertigen Verbindung und der letzte Wendepunkt tritt desto früher ein, je verdünnter die Säure ist. Da nun in der verdünnteren Lösung (Versuch 33) die störende Wirkung der komplexen Verbindungen nicht so stark wie in den anderen untersuchten Fällen das elektromotorische Verhalten beeinflussen konnte, so habe ich versucht, ob die Formel

$$-\pi = ep_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_2 Mo O_4]}{[Mo X_5]}$$

und

$$-\pi = ep_2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Mo X_5]}{[Mo X_3]}$$

an den beiden Perioden der Reduktion, die der Kurve (Fig. 59) entspricht, anwendbar waren. Da die Ionenkonzentrationen nicht bestimmbar waren, so wurden einfach die Werte von

$$\log \frac{[H_2 Mo O_4]}{[Mo X_5]} = \log \left[\frac{n_5 - n_x}{n_x}\right]$$

und

$$\log \frac{[Mn X_5]}{[Mo X_3]} = \log \left[3 \frac{n_5 - n_x}{n_x - n_5}\right]$$

berechnet, wo n_5 die Kubikcentimeter $KMnO_4$, welche zur Oxydation ein und derselben Menge Lösung nötig sind, wenn bloss die MoX_5-Verbindung vorhanden ist und n_x die entsprechende Anzahl von Kubikcentimeter $KMnO_4$ zu der Zeit der Bestimmung bedeutet. Beim Auftragen dieser Werte auf der Abscissenachse wurde aber eine bedeutungslose Kurve erhalten. Wenn dagegen auf dieser Achse einfach die log[10] der verbrauchten Kubikcentimeter $KMnO_4$ aufgetragen werden, so bekommt man die Kurve (Fig. 60), die aus den Geradestrecken

$$AB - BC - CD - DE$$

besteht.

Die erste Strecke zeigt, dass das Potential der Lösung, welche Molybdänsäure und MoX_5 enthält, eine logarithmische Funktion der genannten fünfwertigen Verbindung oder wahrscheinlich der mit derselben im Gleichgewicht stehenden $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen ist, unabhängig von der Konzentration der Molybdänsäure. Leider sind aber die Bestimmungen bei dieser ersten Phase der Reduktion zu wenig zahlreich, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Die Strecke BC zeigt den Potentialsprung, der bei dem Verschwinden der Molybdänsäure und dem Auftreten von $MoCl_3$ stattfindet. Bei dem Punkt C (— 0,35 Volt) besteht also die Lösung fast ausschliesslich aus MoX_5 mit kleinen Mengen von $MoCl_3$, bezw. $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Der geradlinige Verlauf der Strecke CD bedeutet, dass auch hier mit der Zunahme der $MoCl_3$- und seiner Ionenkonzentration das Potential dem Logarithmus der Zunahme der gesamten Reduktionsprodukte proportional steigt.

$$\pi_x = A + B \log n_x,$$

wo n_x die Anzahl der Kubikcentimeter $KMnO_4$, die zur Oxydation einer bestimmten Menge Lösung erforderlich sind, als ihr Potential π_x ist.

Aus dieser Beziehung kann man aber auf einfache Verhältnisse zwischen π_x und dem log

Fig. 60.

der Konzentrationen von MoX_5, C_5 oder MoX_3, C_3 und von ihrem Verhältnis $\frac{C_5}{C_3}$ nicht geschlossen werden. Diese Grössen können in der Tat als Funktionen von n_x folgenderweise ausgedrückt werden:

$$C_5 = \frac{3 n_5 - n_x}{2 n_5}, \quad C_3 = \frac{n_x - n_5}{2 n_5},$$

$$\frac{C_5}{C_3} = \frac{3 n_5 - n_x}{n_x - n_5},$$

wobei n_5 eine Konstante ist, welche, wie früher erwähnt, die Anzahl der Kubikcentimeter von $KMnO_4$ bedeutet, welche erforderlich sind, um ein bestimmtes Volumen der Lösung zu oxydieren, wenn dieselbe das ganze Molybdän als MoX_5 enthält, während n_x die zur Oxydation derselben Volumlösung verbrauchten Kubikcentimeter $KMnO_4$, wenn das Potential π_x ist, bedeutet.

Aus diesen Beziehungen folgt, dass

$$n_x = n_5 (3 - 2 C_5) = n_5 (1 + 2 C_3)$$

und $$n_x = n_5 \left[\frac{3 + \frac{C_5}{C_3}}{1 + \frac{C_5}{C_3}}\right]$$

ist, was besagt, dass in diesem Fall eine Gleichung der Form

$$\pi_x = A + B \log \frac{C_5}{C_3},$$

die bei anderen untersuchten Oxydationspotentialen von Gemischen aus zwei Oxydationsstufen desselben Elementes erfüllt wurde, nicht zutrifft. Die Ursache dieses Verhaltens muss wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass die penta- und die dreiwertige Verbindung des Molybdäns in sehr verschiedenem Verhältnis in Ionen gespaltet sind, da sonst

$$\frac{C_5}{C_3} = \frac{C Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}}{C Mo^{\cdot\cdot\cdot}}$$

sein würde und, der Nernstschen Theorie entsprechend, auch die obige Gleichung gültig sein würde. Diese Beziehungen könnten aber auch durch das Auftreten von hydrolytischen oder komplexen in verschiedener Weise wirksamen Produkten derselben Mo-Verbindung hervorgerufen werden.

Aus der Gestalt der Kurve 15 kann noch der Schluss gezogen werden, dass im Punkt D, wo die Strecke CD eine Richtungsänderung erfährt, ein neues Reduktionsprodukt entstanden ist, auf dieselbe Weise, dass im Punkt B MoX_3 auftritt. Sei MoX_2 die entstandene Verbindung, so dass das Gleichgewicht

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Mo^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 3\,Mo^{\cdot\cdot\cdot}$$

besteht, wie im Falle des Cupri- und Cuprosulfats $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$.

Wahrscheinlich ist die Gleichgewichtskonzentration der $Mo^{\cdot\cdot}$-Ionen so klein im Vergleich mit derjenigen der viel zahlreicheren $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, dass das erste Auftreten des MoX_2 neben dem MoX_3 das Reduktionspotential des letzteren in nicht bemerkbarer Weise beeinflusst. Die Konzentration der $Mo^{\cdot\cdot}$-Ionen wächst mit derjenigen von $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ und mit der Abnahme von $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nach der Gleichung

$$[Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}] \cdot [Mo^{\cdot\cdot}]^2 = K[Mo^{\cdot\cdot\cdot}]^3$$

oder $$[Mo^{\cdot\cdot}] = \sqrt{K \frac{[Mo^{\cdot\cdot\cdot}]^3}{[Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}]}},$$

und im Punkt D fängt die Reduktionskraft der $Mo^{\cdot\cdot}$-Ionen an, infolge der Zunahme der Konzentration diejenige der $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen zu übertreffen. Da aber auch die Konzentration dieser letzten Ionen fortwährend grösser wird und diejenige von MoX_2 sehr klein ist, so ist die Strecke DE nicht so steil, wie die BC, welche das Auftreten der MoX_3-Verbindung anzeigt. Auf dieselbe Weise können auch die Kurven 56 und 57 angedeutet werden. Je konzentrierter die Säure ist, desto schwerer unterliegt das MoX_3 der weiteren Reduktion, und deshalb tritt im Versuch 12, bei welchem dieses Salz als Komplexe, wenig in Ionen gespaltete Verbindung vorhanden ist, der letzte Knickpunkt der Bildung MoX_2 nur am Ende des Versuches auf. Im Versuch 13 tritt er dagegen früher auf, da in diesem Fall die dreiwertige Verbindung in grösserer Menge in freier Form und in Ionen $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden ist, und aus demselben Grund fängt die Bildung von MoX_2 noch früher an, elektromotorisch bemerkbar zu werden. Dazu muss noch betont werden, dass das $MoCl_2$ eine ausserordentlich grosse Neigung zur Bildung von komplexen Gebilden besitzt und dass dieselbe wahrscheinlich desto leichter zu stande kommt, je konzentrierter die Salzsäure ist. Im Punkt E der Fig 60 besteht nun die Lösung fast ausschliesslich aus MoX_3, wie die Titration zeigt, neben sehr kleinen Mengen von MoX_2, wie beim Punkt C das Mo in Form von MoX_5 mit Spuren von MoX_3 vorhanden war. Wenn die Reduktion den Punkt E überschreiten würde, müsste auf Kosten des MoX_3 die Konzentration von MoX_2 zunehmen, ähnlich wie bei der Strecke CD des MoX_3 aus MoX_5 entsteht und deshalb kann aus der Analogie angenommen werden, dass bei dem weiteren Verlauf der Reduktion das Potential sich nach einer zu CD parallelen Geraden EF ändern würde, bis zur vollständigen Umwandlung des MoX_3 in MoX_2. Dieser Punkt G, dem das Potential $\pi_{II} = -0{,}09$ Volt entsprechen würde, ist der Durchschnittspunkt der genannten Gerade EF mit dem Lot II das auf dem Punkt $\log 4 n_5$ der Abscissenachse errichtet wurde. Durch die Strecke CD wird auf analoge Weise der Punkt H bestimmt, der dem Potential $\pi_{III} = -0{,}27$ Volt bestimmt, dass der Lösung, die bloss MoX_3 enthält, entsprechen würde.

Der Lösung der MoX_5-Verbindung entspricht das Potential $\pi_V = -0{,}69$ Volt. Nach derselben Hypothese lassen sich aus den Kurven 56 und 57 die Potentiale π_{III} auf $-0{,}46$, $-0{,}375$ und bezw. π_V auf $-0{,}80$ und $-0{,}70$ Volt berechnen. Je kleiner die HCl-Konzentration bei gleichem Mo-Gehalt ist, desto positiver wird das Potential der Lösungen von MoX_5 und MoX_3. Es sei doch darauf aufmerksam gemacht, dass den so berechneten Zahlen kein absoluter Wert zugeschrieben werden muss, da einerseits die Ableitung teilweise empirisch gemacht wurde und anderseits die Messungen nur angenäherte Werte liefern können. Die Schwierigkeit der Bestimmung dieser Oxydationspotentiale ist wohl bekannt und wurde neuerdings von Mazzuchelli[1]) bei der Unter-

1) Gazz. Chim. Ital. [I] **35**, 417 (1905) und Z. f. Elektroch. **11**, 882 (1905).

suchung der Chromo- und Chromiverbindungen besonders hervorgehoben, so dass andere, für den vorliegenden Zweck nicht nötige Bestimmungsverfahren erforderlich gewesen wären. Jedoch haben diese Versuchsergebnisse die besten Dienste zur Erreichung des vorgesetzten Zieles geleistet, da die Schlussfolgerungen über die Natur und die Zusammensetzung der Reduktionsprodukte mit genügender Sicherheit gezogen werden konnten.

Ich hatte schon erwähnt, dass, je nach der verschiedenen Salzsäurekonzentration die Molybdänlösungen verschiedene Farben bei der Reduktion annehmen. Die Lösungen in 7 bis 9 n. HCl zeigen bei der ersten Periode der Elektrolyse die schöne smaragdgrüne Farbe, der Clasonschen komplexen Salze des Oxychlorids, $MoOCl_3$, dann werden sie braun und endlich orangerot. Da diese letzte Farbe die gleiche ist, wie die der Lösungen der von mir dargestellten Doppelchloride ($MoCl_3 \cdot 3\,MeCl$) oder ($MoCl_3 \cdot 2\,MeCl \cdot H_2O$), die ebenfalls in der konzentrierten HCl-Lösung entstehen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in diesen Lösungen ähnliche Verbindungen des $MoCl_3$ mit der Salzsäure, der Form ($MoCl_3\,n\,HCl$), (welche als die freie Säure der oben genannten komplexen Salze betrachtet werden können) vorkommen. Die Molybdänsäurelösungen in verdünnterer Salzsäure nehmen zuerst eine gelbe Farbe an, die allmählich dunkelbraun und dann braunrot wird. Wenn die Lösung fast vollständig reduziert ist, färbt sie sich endlich intensiv olivengrün. Anderseits hatte ich festgestellt, dass die Oxydationsstufe des Molybdäns in beiden Fällen dieselbe war, die erhaltenen Abweichungen lagen zwischen den Grenzen der Versuchsfehler, und es zeigte sich, dass die grünen und orangeroten Lösungen Molybdäntrichlorid enthielten. Die grünen Lösungen sind aber sehr unbeständig, sie unterliegen einer Oxydation, auch wenn sie in geschlossenen Gefässen und in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt werden. So z. B. eine Lösung, die sofort nach der Reduktion für je 5 ccm 29,05 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ verbrauchte, erforderte nach 15 Tagen 27,88 ccm und nach $3^1/_2$ Monat nur 20,1 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$. Diese Oxydation, die nur unter Wasserzersetzung stattfinden kann, erfolgt viel rascher in Berührung mit Platin. Eine grüne Lösung in 4 n. HCl zeigte sofort nach der Reduktion gegen die Platinelektrode das Einzelpotential $\pi = -0{,}103$ Volt, nach 15 Minuten $-0{,}138$ Volt und nach 15 Stunden $-0{,}189$ Volt während 2 ccm dieser Lösung, die unmittelbar nach der Reduktion 13,9 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ verbrauchten, wurden nachher von 12,7 ccm $KMnO_4$ oxydiert. Die Lösungen verlieren infolge dieser Oxydation auch ihre grüne Farbe und werden nach einiger Zeit braunrot, auch wenn die Oxydation nicht weit fortgeschritten ist. Wie es im vorigen Kapitel erwähnt wurde, zeigen auch die schwefelsauren Lösungen ein ähnliches Verhalten. Nach der vollständigen Reduktion zu dreiwertiger Verbindung sind die Lösungen tiefgrün, sie oxydieren sich leichter als die Salzsäurelösungen, indem sie eine braunrote Farbe annehmen.

Auch in diesem Fall wird die Oxydation durch Berührung mit Platin beschleunigt: wenn eine grüne Lösung des dreiwertigen Molybdäns in 3 n. H_2SO_4, die ursprünglich 6,1 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ verbrauchte, in eine glatte Platinschale gegossen wird, entwickelt sich in der Platinoberfläche Wasserstoff, indem gleichzeitig die Lösung purpurrot wird. Auch die Lösung in 2 n. Oxalsäure, die sofort nach der Reduktion intensiv gelbbraun gefärbt ist, wird allmählich purpurrot unter Oxydation.

Die orangeroten Lösungen in konzentriertem HCl sind dagegen viel beständiger, was auch aus dem elektromotorischen Verhalten hervorgeht. Eine Lösung, die etwa 10% MoO_3 in $^8/_1$ n. HCl enthielt, wurde vollständig reduziert, die so entstandene orangerote Flüssigkeit zeigte gegen Platin das Potential $-0{,}429$ Volt. Nach Verdünnung mit $^8/_1$ n. HCl in der Weise, dass die Lösung so viel Molybdän enthielt, wie eine grüne Lösung von $MoCl_3$ in $^4/_1$ n. HCl, welche gegen Platin das Potential $-0{,}103$ Volt zeigte, betrug der Potentialsprung der roten Lösung $-0{,}436$ Volt. Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass die rote konzentrierte Lösung des $MoCl_3$ so verdünnt wurde, dass sie dieselbe HCl- und Mo-Konzentration der soeben erwähnten grünen Lösung hatte und, für das gleiche Volumen, ebensoviel $KMnO_4$ verbrauchte, der Potentialsprung war sofort nach der Verdünnung $-0{,}394$ Volt, nach 3 Stunden $-0{,}353$ Volt und nach 20 Stunden $-0{,}354$ Volt. Durch Verdünnung tritt also nur eine teilweise Zersetzung der komplexen Ionen ein. Die Lösungen des Molybdäns in konzentriertem HCl enthalten wahrscheinlich das Mo in komplexen Anionen $(MoCl_n)^{n-3}$, mit denen nur eine sehr geringe Zahl von $Mo^{\cdots}$-Ionen im Gleichgewicht bestehen kann. In den verdünnteren Lösungen ist dagegen die Konzentration der letzteren, bei gleichem Mo-Gehalt, viel grösser, und deshalb wirken diese Lösungen viel stärker reduzierend und dies auch vor dem Auftreten der MoX_2-Verbindung, wie der zweite Knick der Kurven 12, 13 und 15, der bezw. bei $-0{,}49$, $-0{,}40$ und $-0{,}375$ Volt liegt, und die entsprechenden von mir empirisch berechneten Potentiale der vollständig zu MoX_3, ohne MoX_2, reduzierten Lösungen, die bezw. $-0{,}46$, $-0{,}375$ und $-0{,}27$ Volt betragen würden, zeigen. Auch die leichte Oxydierbarkeit der grünen Lösungen muss nicht bloss der Anwesenheit der MoX_2-Verbindung zugeschrieben werden, da die Menge

dieser letzten nur sehr klein sein kann, während die titrimetrischen Bestimmungen zeigen, dass die freiwillige Oxydation grössere Mengen von Molybdän umwandelt, und dies kann nur auf Kosten der MoX_3-Verbindung, die in den verdünnteren HCl-Lösungen beständigen Komplexen nicht bildet, erfolgen. Endlich ist noch zu bemerken, dass das $Mo^{\cdots}$-Sulfat geringere Neigung zur Bildung von komplexen Gebilden, selbst in konzentrierter Säure, als das Trichlorid zu besitzen scheint, weil seine Lösungen eine grüne Farbe zeigen und sehr wenig beständig gegen oxydierende Agentien sind.

Aus dem vorigen möchte ich noch die Erklärung der erwähnten Tatsache ableiten, dass die braune Farbe der Lösungen von MoO_3 in 6 und 3n. HCl erst in die rein grüne übergeht, wenn die Reduktion fast vollständig ist und dass die grünen Lösungen rasch rot werden, wenn auch die Oxydation eine sehr geringe Menge des Molybdäns verändert hat. Es scheint nun wenig wahrscheinlich, dass das Auftreten der grünen Farbe der Bildung von kleinen Mengen $MoCl_2$ zugeschrieben werden kann, und dass die rote Farbe dem Verschwinden dieser Verbindung oder der Bildung von kleinen Mengen eines Oxydationsproduktes des $MoCl_3$ verursacht werden könne.

Die Sache ist vielleicht leichter verständlich, wenn man annimmt, dass die purpurrote und die grüne Lösung zweier isomeren Formen des Molybdäntrichlorids enthalten, eine Hypothese, die schon von mir ausgesprochen wurde[1]). Es ist wohl bekannt, dass auch das dem Molybdän eng verwandte Chrom grüne und violette Lösungen des Trichlorids liefert, welche nach **Werners** Versuchen zwei verschiedene komplexe Verbindungen des Chromchlorids, das violette $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ und das grüne $[Cr^{Cl_2}_{(H_2O)_4}]Cl$, enthalten. E. **Peligot**[2]) ist es zuerst gelungen, die grünen Kristalle des Chromtrichlorids, $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$, durch Behandeln des violetten unlöslichen Trichlorids mit Wasser bei Gegenwart von kleinen Mengen von $CrCl_2$ zu erhalten. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass die gegen Ende der Reduktion sich bildenden kleinen Mengen des $MoCl_2$ die Umwandlung in die grüne Form des $MoCl_3$ begünstigen und dass diese unbeständige Form beim Verschwinden des $MoCl_2$ in die purpurrote übergeht. Obwohl mir nicht gelungen ist, weder das rote, noch das grüne Molybdäntrichlorid in reiner Form zu gewinnen, scheint es doch nicht unwahrscheinlich, dass dem Molybdän, wie dem Chrom zwei isomere Formen des löslichen Trichlorids, eine grüne und eine rote, zukommen. Nach dieser Auffassung würde das grüne Chlorid dem violetten Chromichlorid und das rote dem grünen Chromichlorid entsprechen. Ein sicherer Beweis dieser Hypothese konnte noch nicht erbracht werden, doch scheinen die beobachteten Tatsachen im guten Einklang mit ihr zu stehen, indem anderseits neue Analogieverhältnisse zwischen Chrom und Molybdän mit ihrer Hilfe hervorgehoben werden. Die Aehnlichkeit der Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns mit denjenigen des dreiwertigen Chroms wurde auch durch die Darstellung der, den Doppelchloriden des $CrCl_3$ entsprechenden Verbindungen des $MoCl_3$ bewiesen. Und diese Neigung des $MoCl_3$ komplexe Salze mit den Chloriden einzugehen, erklärt auch die Tatsache, dass in konzentrierten 7 bis 10n. HCl-Lösungen weder das grüne, noch das purpurrote Molybdäntrichlorid, sondern komplexe durch grössere Beständigkeit charakterisierten orange-rot gefärbte Säuren $MoCl_3 \cdot n.\ HCl$, die in den komplexen Chromschwefelsäuren ihr Analogon finden, entstehen. Ein erheblicher Unterschied besteht aber zwischen dem dreiwertigen Chrom und dem dreiwertigen Molybdän, die Verbindungen des letzteren haben nämlich eine viel grössere Neigung, in die höheren Oxydationsstufen überzugehen, was in der geringeren Beständigkeit der Lösungen des Chlorids, des Sulfats und des Oxalats der Verbindungsform MoX_3 seinen Ausdruck findet. Die Selbstoxydation der sauren Lösungen der beiden erstgenannten Salze, unter Wasserzersetzung, sowie die katalytische Beschleunigung dieser Reaktion durch Einwirkung des Platins und andere ihrer Eigenschaften zeigen, dass sie viel stärkere Reduktionskraft als die entsprechenden Chromisalze besitzen, und dass sie in dieser Beziehung vielmehr dem Verhalten des Chromochlorürs nahe kommen. Diese Beziehungen finden nun ihre Erklärung in der Lage des Molybdäns im periodischen System, weil die Existenzfähigkeit der den niederen Oxydationsstufen entsprechenden Verbindungen bei den analogen Elementen der geraden Horizontalreihen mit der Zunahme des Atomgewichtes abnimmt. So kommt es, dass die Salze des dreiwertigen Wolframs noch fast vollständig unbekannt sind, und dass das Urantrichlorid, $UrCl_3$, welches nur auf trockenem Wege erhalten werden kann, in wässeriger Lösung sobald in ein basisches Oxychlorid der UrX_4-Form übergeht. Diese Ueberlegung gibt einen Aufschluss über die Ergebnisse der vorliegenden Versuche, welche gezeigt haben, dass das letzte Produkt der elektrolytischen Reduktion von sauren Lösungen der Molybdänsäure aus den dreiwertigen Verbindungen des Molybdäns besteht. Die noch fragliche Bildung von MoX_2-Verbindungen, welche im Falle der salzsauren Lösung wahrscheinlich gemacht wurde, be-

1) Gazz. chim. Ital. [II] **33** (1903).
2) Compt. rend. **19**, 783; Ann. de Chim. et phys. **12**, 537.

schränkt sich jedenfalls auf sehr geringe Konzentrationen, obwohl auch das metallische Molybdän unter gewissen Bedingungen an der Kathode aus seinen sauren Lösungen abgeschieden werden kann.

Die Eigenschaften der wenigen bekannten MoX_2-Verbindungen, welche wegen ihrer Komplexität auch im gelösten Zustand beständig sind, scheinen aber die Möglichkeit nicht auszuschliessen, auch auf elektrolytischem Wege Salze des zweiwertigen Molybdäns darzustellen, wenn man die Bedingungen zur Entstehung solcher Komplexe verwirklichen könnte.

(III. Teil folgt.)

DAS NEUE LABORATORIUM FÜR ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN.

Von *F. Foerster*.

Elektroanalytische und elektropräparative Uebungen wurden an der Dresdner Hochschule anfangs im anorganisch-chemischen Laboratorium abgehalten. Der Leiter dieses Laboratoriums, Herr Geheimer Hofrat Professor Dr. W. Hempel, hat das rege Interesse, welches er schon in der ersten Zeit des Aufblühens der Elektrochemie diesem Gebiet entgegengebracht hat, bei der Ausbildung des elektrochemischen Unterrichtes an der Dresdner Technischen Hochschule fortdauernd auf das wirksamste betätigt: seiner lebhaften Anregung und seinem umsichtigen, selbstlosen Eintreten mit Rat und Tat verdankt die in folgendem geschilderte Entwicklung, nicht zuletzt auch die Gestaltung des jetzt fertiggestellten Laboratoriums, ganz Ausserordentliches.

Vorlesungen über „Elektrochemie, Elektrometallurgie, Akkumulatoren" wurden seit dem Wintersemester 1889/90 alljährlich vom Ordinarius für Elektrotechnik gehalten. Im Wintersemester 1895/96 begann ich Vorträge über spezielle Elektrochemie zu halten, und vom Wintersemester 1898/99 an wurde mir das gesamte Gebiet der Elektrochemie zum Vortrag überwiesen, indem seitens der Sächsischen Regierung und der Stände eine ausserordentliche Professur für dieses Fach eingesetzt wurde. Im Jahre 1900 wurde diese in ein Ordinariat verwandelt, welches natürlich neben den Vorlesungen über Elektrochemie auch diejenigen über physikalische Chemie mit umfassen musste. Zugleich wurde ein eigenes Laboratorium für diese Lehrgebiete geschaffen und die Leitung desselben mit dem Ordinariat für Elektrochemie und physikalische Chemie verknüpft.

Als Räume wurden diesem Laboratorium diejenigen zugewiesen, welche durch den damals in Vorbereitung begriffenen Neubau des Elektrotechnischen Institutes der Hochschule frei werden sollten. Da deren Räumung aber zunächst noch ausstand, wurden im ersten Stock des Chemiegebäudes der Hochschule einige Zimmer, welche früher zu einer Dienstwohnung gehört hatten, vorläufig zur Unterbringung des elektrochemischen Laboratoriums eingerichtet. In diesen Räumen, welche ausserordentlich beschränkt waren, trotzdem sie durch Hinzunahme von Korridorplätzen noch eine gewisse Erweiterung erfuhren, hat das Dresdner elektrochemische Laboratorium vom Oktober 1900 bis zum Juli 1905 bestanden.

Im April 1905 wurden durch die inzwischen erfolgte Fertigstellung des neuen Elektrotechnischen Institutes die für die endgültige Einrichtung eines elektrochemischen Laboratoriums vorgesehenen Räumlichkeiten frei. Während des Sommer-Semesters wurden die erforderlichen, nicht unbeträchtlichen Umbauten vorgenommen und die elektrische Einrichtung fertiggestellt. In den grossen Ferien erfolgte die weitere innere Einrichtung, und mit Beginn des laufenden Winter-Semesters konnte das Laboratorium in regelrechte Benutzung genommen werden.

Nachdem die Einrichtungen anderer, dem gleichen Lehrzweck dienender Laboratorien in dieser Zeitschrift erläutert worden sind, soll auch das Dresdner Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie in seiner neuen Gestalt hier beschrieben werden.

Das Laboratorium nimmt einen, an den Ostflügel des Hauptgebäudes der Hochschule nach Süden zu vorgeschobenen besonderen Anbau ein und ist durch den Hochschulgarten vom Chemiegebäude getrennt, in welchem die übrigen vier chemischen Laboratorien der Hochschule liegen. Dieser Anbau besteht aus einem Kellergeschoss und einem Erdgeschoss, deren Raumverteilung aus nebenstehenden Plänen (siehe beiliegende Tafel, Fig. 61) hervorgeht.

Das Erdgeschoss enthält zunächst den für 70 bis 75 Hörer eingerichteten Hörsaal; daran stösst das Vorbereitungs- und Sammlungszimmer und an dieses das für ganztägiges Arbeiten bestimmte Hauptlaboratorium. Dieses bedeckt einen Raum von 152,5 qm, erhält Licht von je vier Fenstern auf der Ost- und auf der Westseite und bietet an den in ihm aufgestellten Experimentiertischen Platz für 12, im Bedarfs-

falle bis zu 18 Praktikanten. Ausserdem enthält das Erdgeschoss das Privatlaboratorium und das Sprechzimmer des Laboratoriumsdirektors.

Aus dem Hauptlaboratorium führt eine Wendeltreppe (*W*) ins Kellergeschoss, und zwar zunächst ins Anfängerlaboratorium, welches 85 qm misst, und in welchem für 16 Praktikanten Platz ist, von denen aber immer nur die Hälfte zur gleichen Zeit am Praktikum[1]) teilnimmt. Neben diesem Raum befindet sich einerseits das Zimmer des die Arbeiten im Kellergeschoss überwachenden Assistenten. An dieses stösst ein Vorratsraum für Glasgeräte und ferner ein für Thermostaten, also z. B. für Leitfähigkeitsmessungen, bestimmtes Zimmer. Dasselbe besitzt eine Verdunkelungsvorrichtung und kann daher auch als Dunkelkammer für photographische Zwecke dienen. Weiter folgt ein für gelegentliche Spezialarbeiten bestimmter, vorläufig zur Aufnahme der mit Quecksilber betriebenen Apparate, Luftpumpe, Quecksilberdestillationsapparat u. s. f., benutztes Zimmer. An dieses grenzen das Wägezimmer und hieran die Bücherei. Auf der anderen Seite des Anfängerlaboratoriums befindet sich der Akkumulatorenraum, sowie ein 60 qm grosser, insbesondere für Starkstromversuche dienender „Schmelzraum". Endlich sind eine Werkstatt und ein mit einem gewöhnlichen Tiegelschmelzofen (*T*) und für dessen Bedarf ausgerüsteter Raum vorhanden.

Das Laboratorium besitzt eine eigene Niederdruckdampfheizung, deren Einrichtung von den Herren Baurat Trautmann und Landbauinspektor Wahl projektiert und überwacht wurde. Beiden Herren spreche ich auch hier für ihre erfolgreiche Mühewaltung den verbindlichsten Dank aus. Der Kessel (*E*) für die Heizungsanlage ist dicht neben dem kurz zuvor erwähnten Ofenraum in einer Grube des Hochschulkellers angebracht. Da diese Dampfleitung zur Gewinnung destillierten Wassers ungeeignet ist, besitzt hierfür das Laboratorium einen eigenen Destillierapparat (*D*), welcher von der Firma J. B. Mürrle in Pforzheim geliefert ist und 100 Liter Wasser in 10 Stunden zu gewinnen gestattet. Das ihn verlassende Destillat kann als ein den gewöhnlichen Ansprüchen entsprechendes Leitfähigkeitswasser unmittelbar benutzt werden. Der Apparat ist im Kellergeschoss im Assistentenzimmer aufgestellt. Ein im benachbarten Vorratsraum vorhandener einfacher Küchenaufzug erlaubt, mit leichter Mühe dem Erdgeschoss den Bedarf an destilliertem Wasser zuzuführen.

Gas und Wasser sind in der üblichen Weise vorhanden und verteilt. Die Beleuchtung des Laboratoriums und des Hörsaales geschieht mit Gasglühlicht. Nur der Akkumulatorenraum und der Vorratsraum haben ausschliesslich elektrisches Glühlicht. Solches — von der städtischen 110 Volt-Wechselstromleitung entnommen — ist auch in den übrigen Räumen in geringem Umfang angebracht, vor allem zu dem Zweck, jeden Raum beim Betreten sofort erhellen zu können. Ferner geschieht die Beleuchtung der Abzüge ausschliesslich mit beweglichen elektrischen Lampen, welche gewöhnlich ausserhalb der von drei Seiten verglasten Abzüge befestigt sind, deren Zuleitungsschnüre aber gestatten, sie an beliebige Stellen im Innern des Abzuges zu führen. Ueberhaupt ist Sorge getragen, Gashähne und elektrische Kontakte aussen an die Abzugskapellen zu verlegen; einige Durchbohrungen in den Abzugswänden gestatten, Gummischläuche und elektrische Leitungen ins Innere zu führen.

Die Einrichtung der Experimentiertische ist im wesentlichen die in chemischen Laboratorien gebräuchliche. Erwähnt sei, dass an jedem grösseren Tisch zwei Steckkontakte für bewegliche, zur Beleuchtung einzelner Apparate, Kapillarelektrometer u. s. f., dienende, fünfkerzige elektrische Glühlampen vorhanden sind. Auch kann jeder Platz an ein Mylius-Frommsches Rührwerk[1]) angeschlossen werden. Diese einfache Vorrichtung hat sich im Dresdner Laboratorium dauernd so ausgezeichnet bewährt, dass es gestattet sei, an dieser Stelle an sie etwas eingehender zu erinnern. Die beistehende Abbildung (Fig. 62) erläutert die dem Rührwerk durch Prof. Dr. Erich Müller gegebene Ausführungsweise: *a* ist eine etwa 100 ccm fassende gläserne Pulverflasche, auf deren Boden eine 1 bis $1^1/_2$ cm hohe Quecksilberschicht sich befindet. In diese taucht ein 13 bis 15 mm weites, unten gerade abgeschnittenes Glasrohr *b*, welches mit der Mündung ein wenig über dem Boden der Flasche durch einen diese nicht ganz dicht abschliessenden Kork *c* festgehalten wird. Dieses Rohr führt zum T-Stück *d*, welches einerseits an eine Wasserstrahlpumpe, anderseits an ein

1) Das Praktikum für Anfänger dient dazu, die allgemeinen Vorlesungen über Elektrochemie und physikalische Chemie zu ergänzen. Es wird an der Dresdner Technischen Hochschule von allen Studierenden der Chemie besucht, welche in einem Semester ihm drei halbe Tage im Sommer, bezw. zwei Nachmittage im Winter widmen. Ich pflege dasselbe immer nur mit kleineren Gruppen von Studierenden abzuhalten. Ausser den in die Natur der elektrischen Grössen und deren Messung einführenden Aufgaben werden elektro-präparative Uebungen aus dem Gebiet der anorganischen und der organischen Chemie, Elektroanalysen und Arbeiten am elektrischen Ofen vorgenommen; neben diesen bieten auch die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Anwendungen, sowie besonders von Potentialen im Gleichgewicht befindlicher und polarisierter Elektroden die erwünschte Gelegenheit, die energetische Auffassung chemischer Vorgänge geläufig zu machen.

1) Z. f. anorg. Ch. **9**, 144 (1895).

Kellerge

3.10

6.00

Zimmer für

11

10

Zimmer für Thermostaten

besondere

Arbe

D

8

4.70

0.40

12

Assistenten Z.

Vorrats

7

9.50

Anfänger

Lab

9.00

9.00

Accumu

107a

-Batter

9.00

107

Schmelzraum.

C

B

A

S

Werk-

3.02

Ofenra

107b

-statt.

3.02

Keg

10 mm weites Messingrohr *gg* angeschlossen ist. Dieses läuft am oberen Rande der auf den Experimentiertischen befindlichen Reagentienregale hin und trägt kurze Stutzen *hh*, an welche ein oder mehrere gläserne Steigrohre *i i* angeschlossen werden können. Diese, nach der durchzurührenden Flüssigkeitsmenge von wechselnder Weite, sind unten zugeschmolzen und an den in die Flüssigkeit tauchenden Teilen mit Löchern versehen. Saugt man bei *e*, so steigt in *b* Quecksilber, in *i* Lösung empor, bis der Quecksilberspiegel in *a* die Mündung von *b* erreicht; nun dringt Luft ein, die Flüssigkeitssäulen in *b* und *i* fallen herab, werden wieder gehoben u. s. f. Natürlich stellt man *b* in *a* so ein, dass die Lösung in *i* den obersten Teil dieser Rohre nicht erreicht. Für den Fall, dass doch einmal Lösung nach *g* übertritt, ist bei *f* ein mit dem gewöhnlich geschlossenen Ablauf *k* versehenes T-Stück eingefügt, und dem Rohr *g* nach diesem Ablauf hin eine schwache Neigung gegeben. Mit dieser Vorkehrung kann man mit Hilfe einer einzigen Wasserstrahlpumpe an einer ganzen Anzahl räumlich getrennter Stellen zugleich Lösungen durch Bewegung von oben nach unten durchrühren. Bei Tag und Nacht dauerndem Betrieb von Kupfercoulometern und in vielen ähnlichen Fällen hat sich diese Einrichtung bestens bewährt. Für sehr intensives Rühren reicht sie nicht aus; hierfür sind eine Anzahl kleiner Elektromotoren, wie sie die Elektrotechnische Werkstätte Darmstadt in den Handel bringt, vorhanden und werden mit 30 bis 40 Volt Gleichstrom betrieben.

Die für das theoretische Studium elektrochemischer Vorgänge erforderlichen Apparate zur Bestimmung der Leitfähigkeit, der Ueberführung oder von elektromotorischen Kräften sind ebenso wie Strom- und Spannungsmesser dem Bedarf entsprechend vorhanden. Auch für die Ausführung der wichtigsten Untersuchungen auf den Gebieten der Reaktionskinetik und des chemischen Gleichgewichts ist ausreichend vorgesorgt.

Als Stromquelle für das Laboratorium dienen — ähnlich wie dies Le Blanc[1]) für das Karlsruher Laboratorium sehr zweckmässig eingerichtet hat — zwei voneinander ganz getrennt gehaltene Akkumulatorenbatterieen. Diese wurden von der Akkumulatorenfabriks-Aktiengesellschaft in Hagen geliefert, sind mit Grossoberflächen-Platten ausgerüstet und erlauben einstündige Entladung. Die eine derselben besteht aus Elementen, welche bei einstündiger Entladung etwa 300 Ampèrestunden haben, die andere aus solchen von 50 Ampèrestunden Kapazität. Jede Batterie besitzt 36 Elemente, welche zu sechs Gruppen von je sechs Zellen fest hintereinander geschaltet sind. Diese einzelnen Gruppen können bei beiden Batterieen beliebig parallel oder hintereinander geschaltet werden. Dafür hat jede Batterie eine Schalttafel, welche sich im Schmelzraum bei *S* befindet, und auf welcher die Pole der einzelnen Gruppen münden; durch aufzuschraubende Kupferbügel werden diese, je nach Bedarf, zu 12, 24, 36 oder 72 Volt geschaltet. Es wird dafür gesorgt, dass stets die eine Batterie die Spannung von 12 Volt zeigt, welche für die gewöhnlichen Elektrolysen dient. Da diese, wenn man kein Knallgas- und Kupfercoulometer in den Stromkreis einschaltet, meist sehr viel weniger als 12 Volt gebrauchen, und es unpädagogisch wäre, den Anfänger zu einer Energieverschwendung anzuleiten, so sind auch eine grosse Anzahl tragbarer Akkumulatoren der verschiedensten Typen und Kapazitäten vorhanden, welche namentlich im Anfangspraktikum in Gebrauch sind, aber auch sonst zu Messzwecken, Elektroanalysen u. s. f. vielfache Anwendung finden. Die Batteriespannungen von 36, bezw. 72 Volt dienen zum Betrieb elektrischer Oefen, kleiner Elektromotoren, bezw. der bei den Vorlesungen gebrauchten Projektionslampe.

Fig. 62.

Die Ladung der Batterieen erfolgt durch eine Dynamomaschine; diese ist im Keller des Hauptchemiegebäudes aufgestellt und wird durch eine eigene Dampfmaschine betrieben; sie dient auch zum Laden der in diesem Gebäude vorhandenen drei Akkumulatorenbatterieen. Eine für 100 Amp. ausreichende Leitung führt den Maschinenstrom über den Hochschulgarten nach dem elektrochemischen Laboratorium.

Vom Schaltbrett der grösseren Batterie, welche bei 12 Volt etwa 1800 Ampèrestunden, bei 36 Volt 600 Ampèrestunden gibt und die gleiche Ampèrezahl 1 Stunde lang liefern kann, führt im Schmelzraum eine Starkstromleitung

1) Z. f. Elektroch. **10**, 241 (1904).

für 600 Amp. an einen für Schmelzflusselektrolyse eingerichteten Arbeitsplatz (im Plan mit *A* bezeichnet) und ferner zum elektrischen Ofen *B*. Eine zweite, für 400 Amp. ausreichende Leitung hat im Schmelzraum bei *C* eine Abnahmestelle und führt vor allem an die Verteilungstafeln im Kellergeschoss und im Erdgeschoss, sowie in den Hörsaal.

Vom Schaltbrett der kleineren Batterie führt eine 300 Ampèreleitung an die im Keller- und im Erdgeschoss befindlichen Verteilungstafeln, welche von denen der grösseren Batterie getrennt gehalten sind.

Die von den Verteilungstafeln ausgehenden, zu den beiden Batterieen gehörenden Leitungsnetze bestehen fast durchgehends aus gleichartigen Leitungen für die gleiche Batterie; diejenigen der grossen sind für 40 Amp., die der kleinen für etwa 30 Amp. eingerichtet. An jedem für Elektrolyse bestimmten Tische befinden sich Abnahmestellen für beide Batterieen, deren jeweilige Spannung durch Signaltafeln im Hauptlaboratorium und im Anfängerlaboratorium angezeigt wird.

Den zur Zeit bestehenden Anforderungen an Stromstärke und Spannung für Laboratoriumselektrolysen dürfte hiermit ebenso befriedigend genügt sein, wie dem Erfordernis, Elektrolysen beliebig lange Zeit ohne Unterbrechung durchzuführen.

Für grössere Versuche mit mehr als 40 Amp. ist im Schmelzraum gesorgt, in welchem ausser der schon erwähnten Abnahmestelle (*C*) der 400 Ampèreleitung noch eine für 100 Amp. ausreichende Leitung über zwei mit Schieferplatten versehenen Experimentiertischen münden.

Für besonders hohe Gleichstromspannung steht eine Leitung zur Verfügung, welche 72 Volt von der Akkumulatorenbatterie des anorganisch-chemischen Laboratoriums in das elektrochemische Institut führt; sie gestattet, durch Hintereinanderschaltung mit den Batterieen dieses Laboratoriums 156 Volt zu erzielen oder — wenn ausnahmsweise jede dieser Batterieen auf 72 Volt geschaltet wird — 216 Volt Gleichstrom, was für elektroosmotische Versuche gelegentlich erwünscht ist.

Endlich ist eine von den Lichtleitungen ganz getrennte, für 100 Amp. ausreichende Leitung vorhanden, welche Wechselstrom von 110 Volt aus dem städtischen Stromnetz zuführt und im Schmelzraum mehrere Anschlüsse besitzt; sie dient zur Zeit wesentlich zur elektrischen Widerstandsheizung.

Die Stromverteilung im Laboratorium ist vom Dresdner Technischen Bureau der Siemens-Schuckert-Werke durchgeführt worden und so eingerichtet, dass eine später etwa erforderlich werdende Erweiterung des Leitungsnetzes leicht durchgeführt werden kann.

Die baulichen Neueinrichtungen wurden vom Königlichen Landbauamt II in Dresden ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter desselben, Herrn Baurat Hülle, sowie den Herren Landbauinspektoren Kluge und Auster für ihr, meinen Wünschen stets entgegengebrachtes eingehendes Interesse und für ihre erfolgreichen Bemühungen um die Gestaltung des neuen Laboratoriums auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ein solcher gilt auch meinen Assistenten, den Herren Dr. ing. A. Bültemann und Dr. ing. F. Pohl, welche mich mit unermüdlichem Eifer bei der Inneneinrichtung des Laboratoriums unterstützten.

Dresden, Februar 1906.

(Eingegangen: 12. Februar.)

ÜBER DIE GEWINNUNG VON METALLISCHEM LITHIUM.

Von *Otto Ruff* und *Otto Johannsen*.

(Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.)

Die Bedingungen zur Abscheidung von Lithium im Vergleich zu derjenigen der übrigen Alkalimetalle sind, wie Borchers in seiner Elektrometallurgie [1]) ganz richtig bemerkt, die denkbar einfachsten; es existieren dementsprechend auch eine Reihe von Vorschriften zur Gewinnung dieses Metalles, welche, sofern kleinere Mengen von demselben benötigt und gleichzeitig keine besonderen Ansprüche an dessen Reinheit gestellt werden, befriedigend zum Ziele führen. Wenn aber grössere Quantitäten Lithium und diese völlig frei von anderen Alkalimetallen verlangt werden, so stösst man doch bei jeder dieser Vorschriften auf Schwierigkeiten, entweder hinsichtlich des Gefässmaterials der Zersetzungszelle, oder der Temperatur der Schmelze, oder der Anordnung der Kathoden, oder der Reinheit des abgeschiedenen Metalls oder — und dies nicht zum wenigsten — des Gesamtwiderstandes der Zelle. Wir haben uns bemüht, diese Schwierigkeiten durch Ausarbeitung nachstehender Vorschrift in einer für Laboratoriumszwecke befriedigenden Weise zu umgehen und hoffen, durch Mitteilung derselben manchen Fachgenossen Versuche in gleicher Richtung ersparen zu können.

1) 3. Aufl., S. 25.

Unsere Versuchsanordnung gibt beistehende Fig. 63 wieder, welche genau in $^1/_4$ natürlicher Grösse ausgeführt ist: Als Zersetzungszelle dient ein Muthmannsches Elektrolysiergefäss aus Kupfer, welches ein sehr sauberes Einschmelzen des Lithiumsalzes im Lichtbogen gestattet; elektrolysiert wird bei 10 Volt Klemmenspannung mit 100 Amp. Stromstärke unter Verwendung eines Retortengraphitstabes als Anode und zweier 4 mm starker Eisendrähte als Kathoden. Das an letzteren abgeschiedene Metall wird von Zeit zu Zeit mit flachen Eisenlöffeln herausgehoben, die Metallkugeln werden noch flüssig von der erstarrten Schmelze auf eine kalte Steinplatte abgegossen. Als Elektrolyt dient Lithiumbromid mit einem Zusatz von 10 bis 15 % Lithiumchlorid, welches im Lichtbogen eingeschmolzen wird. Die Stromausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

Bunsen verwandte als Elektrolyt reines Lithiumchlorid [1]), Guntz [2]) eine Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Lithium- und Kaliumchlorid, Borchers die bei der Verarbeitung von Lithiummineral schliesslich bleibende, die Erdalkali- und Alkalimetallchloride enthaltende Salzmischung. Bei Verwendung von kalium- oder natriumchloridhaltigen Schmelzen erhält man nach unseren Erfahrungen kein reines Metall. Guntz fand in seinem Lithium 1 bis 2 % Kalium; wir erhielten mit seiner Schmelze gelegentlich solches mit sogar gegen 5 % Kalium. Der Gehalt an fremden Metallen im abgeschiedenen Lithium wird von der nur annähernd bekannten Differenz der Zersetzungsspannungen der verschiedenen in der Schmelze enthaltenen Chloride, der Stromdichte und der jeweiligen Zusammensetzung der Schmelze abhängen, welch letztere während der Elektrolyse infolge Ausscheidung von Lithium zu Ungunsten dieses Metalles natürlich verschoben wird. Man kann wohl durch Aufrechterhalten einer bestimmten Lithiumkonzentration eine derart grosse Verunreinigung des Metalles vermeiden, wie sie bei unseren Versuchen teilweise eingetreten ist; aber ein chemisch reines Produkt wird man nach diesem Verfahren kaum erzielen können.

Einen sicheren Weg zur Darstellung von chemisch reinem Lithium bietet allein die Elektrolyse reiner Lithiumsalze. Das von Bunsen verwandte Lithiumchlorid eignet sich hierzu aber wenig; es verdampft wenig oberhalb seiner Schmelztemperatur schon ziemlich lebhaft und bietet dem Stromdurchgang durch die Zelle unter den von uns in der Figur dargestellten Versuchsbedingungen bei Temperaturen, die eine Abscheidung von Lithium noch gestatten, verhältnismässig grossen Widerstand, so dass zu dessen Elektrolyse minimal etwa 33 Volt Spannung erforderlich sind. Während der Elektrolyse tritt allmählich eine Verdickung der Schmelze ein, wohl infolge Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff, und gleichzeitig steigen sowohl der Widerstand als auch die Temperatur der beginnenden Erstarrung der Schmelze und benötigen eine ständige Erhöhung der Klemmenspannung, um die Schmelze in gutem Fluss zu erhalten. Ein Zusatz von Lithiumfluorid verschlimmert diese Verhältnisse merkwürdigerweise noch mehr, indem die Erstarrungstemperatur des Lithiumchlorids zwar herabgesetzt wird, der Widerstand der Zelle aber derart erhöht wird, dass trotz erheblicher Steigerung der Spannung (65 Volt) dauernd nur mit geringer Stromstärke (30 bis 35 Amp.) elektrolysiert werden kann. Die hohe Spannung im letzten wie im vorhergehenden Fall hat gleichzeitig eine rasche Zerstörung der Graphitelektroden im Gefolge, indem ständig kleine Stücke derselben abspringen und die Elektrolyse stören.

Die grossen Widerstände obiger Schmelzen in unserer Versuchsanordnung rühren augenscheinlich vor allem von dem sehr grossen Uebergangswiderstand zwischen Kohlenanode und Schmelze her. Versuche, diesen durch Zusatz von Baryumchlorid, welches Muthmann für ähnliche Zwecke bei anderen Gelegenheiten empfohlen hat, zu beseitigen, waren vergeblich. Ganz anders wirkte dagegen ein Zusatz von Lithiumbromid [1]) zum Chlorid. Hier ging der Erniedrigung der Schmelztemperatur sichtlich auch eine Erniedrigung des Uebergangswiderstandes von Kohle zu Schmelze parallel. Am geeignetsten für unsere Zwecke erwies sich ein Gemisch von 10 bis 15 % Lithiumchlorid. Ein solches mit 13 % Lithiumchlorid besitzt den niedrigsten Erstarrungspunkt auf der Linie Lithiumbromid-Lithiumchlorid (wir ermittelten ihn mit einem Platin-Platinrhodiumelement zu 520°, den Schmelzpunkt von Lithiumchlorid allein dagegen zu 606° und von Lithiumbromid zu 546° [± 5°]); es erlaubte bei nur 10 Volt Klemmenspannung in unserer Versuchsanordnung dauerndes Arbeiten mit 100 Amp. Stromstärke. Die Schmelze liess sich leicht in Fluss halten und das Herausholen der Lithiumkugeln machte keine Schwierigkeiten.

Fig. 63.

Das Zusammenschmelzen der Kugeln und deren Reinigung geschieht am einfachsten nach der von Borchers [2]) gegebenen Vorschrift.

Bei der Analyse des so gewonnenen Lithiums beschränkten wir uns auf die Bestimmung der Verunreinigungen, welche allein in einer geringen Menge anderer Alkalimetalle bestanden. Nach der Methode von Gooch [3]) wurde die zu

1) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 20.
2) Compt. rend. **117**, 723 (1893); Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 158.

1) Das Lithiumbromid stellten wir durch Neutralisieren von Lithiumkarbonat mit Bromwasserstoffsäure dar. Letztere wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 1 bis 2 kg Brom gewonnen, welches mit der dreifachen Menge Wassers übergossen war. Die Säure wurde zweimal fraktioniert, wobei etwas Brom zur völligen Oxydation von in der Lösung vorhandenem Schwefel zugesetzt wurde.
2) Borchers, Elektrometallurgie, S. 26.
3) Proceed. Americ. Acad. d. Arts a. Sc. **22** (N. S. 14), 177.

analysierende Menge des vorher ins Chlorid übergeführten Metalls unter Amylalkohol eingedampft und die Lösung durch einen Goochtiegel abgesaugt. Der Rückstand war total in Wasser löslich; er wurde in einer Platinschale zur Wägung gebracht. 0,12 g Metall ergaben einen Rückstand von 0,0005 g Natriumchlorid = 0,17 % *Na*. Dieser Natriumgehalt entstammt dem Ausgangsmaterial.

Da über den Schmelzpunkt des Lithiums neben einer Angabe von Bunsen [1]) nur noch eine neuere von Kahlbaum [2]) vorliegt, haben wir diesen erneut bestimmt. Während Kahlbaum das Lithium in einem Paraffinbad zum Schmelzen erhitzte und die Temperatur des letzteren beobachtete, also eine Ueberhitzung des Bades kaum vermeiden konnte, haben wir das Thermometer direkt in das Lithium eingetaucht. Das Instrument steckte in einer dünnen Stahlhülse, während sich das Lithium — es waren gegen 15 g — in einem eisernen Tiegel befand, der zur Vermeidung von Oxydation des Metalles in ein mit der Quecksilberluftpumpe evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen war. Das Ganze befand sich in einem grossen Oelbad mit Rührer.

1) Lieb. Ann. d. Chemie **94**, 107 (1855); siehe auch Borchers, Elektrometallurgie, S. 20.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 220 (1900).

Die Temperaturen des Schmelzens und Erstarrens wurden in Zeitkurven festgelegt und ergaben sich zu 179,8° (korr.) für die erstere und 180,2° (korr.) für die letztere, also im Mittel 180°, übereinstimmend mit Bunsens Beobachtung, während Kahlbaum 186° gefunden hat.

Da die Gewinnung der Bromwasserstoffsäure einfach und billig ist, auch der Preis des als Ausgangsmaterial dienenden Broms in neuester Zeit bedeutend zurückgegangen ist, da man ferner in dem nach der Elektrolyse zurückbleibenden Rest der Schmelze reines Lithiumsalz behält, während sonst ein nur schwer zu trennendes Gemenge von Lithiumchlorid mit anderen Alkalimetallchloriden übrig bleibt und da das gewonnene Lithium vor allem ganz rein ist, so dürfte sich die Elektrolyse des Bromids unter Zusatz von 10 bis 15 % Chlorid in der von uns angegebenen Weise zur Darstellung von Lithium in Laboratorien wohl empfehlen.

(Eingegangen: 12. Februar.)

ÜBER DEN PROPORTIONALITÄTSFAKTOR ZWISCHEN DEN BEWEGLICHKEITEN UND DEN ABSOLUTEN GESCHWINDIGKEITEN DER IONEN.

Von *L. Bruner*.

In den meisten Lehrbüchern der physikalischen und der Elektrochemie pflegt man die Umrechnung der Ionenbeweglichkeiten l_A und l_K in absolute Ionengeschwindigkeit durch ziemlich schwerfällige und manchmal gekünstelte Denkoperationen zu gewinnen [1]), obgleich z. B. bereits in Kohlrauschs „Leitvermögen der Elektrolyte" der entsprechende Gedankengang sich mit grosser Klarheit ausgesprochen befindet.

Da es sich in diesem Falle um die Bestimmung eines Proportionalitätsfaktors handelt, so dürfte es vielleicht nicht ohne pädagogischen Wert sein, denselben auf einem rein formellen Wege, nämlich durch Beachtung der Dimensionen der vorkommenden Grössen zu berechnen, wie dies so vielfach in anderen Gebieten der Physik üblich ist. Eine solche formelle Ableitung macht alle Denkkunststücke überflüssig, die trotz (oder vielleicht wegen) ihrer angestrebten Anschaulichkeit doch unbefriedigend erscheinen können.

1) Man vergleiche z. B. den sonst sehr lobenswerten „Leitfaden zum elektrotechnischen und elektrochemischen Seminar" von Berkitz und Roloff, S. 195.

Wir setzen

$$l_K = \psi \cdot u\ ^{1)}$$

$$[l_K] = [\mathrm{K}\,\varphi] = \frac{\mathrm{ccm \cdot Aeq}}{\mathrm{Ohm \cdot cm}} = \frac{\mathrm{Aeq \cdot qcm}}{\mathrm{Ohm}}$$

$$[u] = \frac{\mathrm{cm \cdot cm}}{\mathrm{sec \cdot Volt}} = \frac{\mathrm{qcm}}{\mathrm{sec \cdot Volt}}$$

$$\psi = \frac{l_K}{u} = \frac{\mathrm{Aeq \cdot qcm \cdot sec \cdot Volt}}{\mathrm{Ohm \cdot qcm}}$$

$$= \frac{\mathrm{Aeq \cdot sec \cdot Ohm \cdot Amp.}}{\mathrm{Ohm}} = \mathrm{Aeq \cdot Coul.}$$

$$= 96540\ \mathrm{Coul.}\ (F).$$

Um die Geschwindigkeiten der Ionen pro Volt/cm Gefälle in cm/sec zu erhalten, müssen wir also die Beweglichkeiten mit 96540 Coul. dividieren.

Krakau.

(Eingegangen: 17. Februar.)

1) Die Grössenbezeichnung schliesst sich der an, die in Kohlrauschs „Leitvermögen der Elektrolyte" benutzt ist.

BERICHT ÜBER DIE SIEBENTE GENERALVERSAMMLUNG DER AMERICAN ELECTROCHEMICAL SOCIETY IN BOSTON UND CAMBRIDGE, DEN 25., 26. UND 27. APRIL 1905.

Die Versammlung wurde eingeleitet durch die Präsidentenrede von Henry S. Carhart: Uebersicht über die Theorie der Elektrolyse. Verf. gibt eine historische Uebersicht über die Entwicklung der Theorie der Lösung, worin er besonders die von Clausius ausgearbeitete Theorie eingehend, teilweise wörtlich, wiedergibt. Die van't Hoffschen Gesetze und die Arrheniussche Theorie wurde besprochen und diejenigen Versuchsergebnisse, die scheinbar gegen ihre Richtigkeit sprechen. Redner glaubt, dass wir kurz vor einer einschneidenden Umwälzung in Bezug auf unsere theoretischen Anschauungen stehen und vergleicht unsere augenblickliche Situation mit der Fahrt durch den Simplon-Tunnel im Dunklen, wo alle Augenblicke das Erscheinen der wissenschaftlichen Sonne zu erwarten sei.

Reversible und irreversible elektrolytische Polarisation.

W. S. Franklin und L. A. Freudenberger.

Verff. suchen die Polarisation, d. h. die dem Strom entgegengerichtete Kraft bei der Elektrolyse in zwei additive Faktoren zu zerlegen. Beim Studium der Elektrolyse ist von Wichtigkeit, innerhalb der Grenzen der experimentellen Genauigkeit zu ermitteln, ob der Prozess sich der Reversibilität nähert, wenn man mehr und mehr seine Geschwindigkeit abnehmen lässt. Die Hauptschwierigkeiten sind hier die Nebenreaktionen wie Diffusion, Lokalaktion u. s. w. Man betrachtet diese Vorgänge im allgemeinen als unabhängig von der eigentlichen Stromwirkung, aber es ist nicht leicht, sie auch unabhängig davon zu beobachten. Man sucht diese Nebenreaktionen, z. B. bei der Messung von Zersetzungsspannungen dadurch auszuschalten, dass man die Stromstärke möglichst klein macht, doch ist die Schwierigkeit der Ausschaltung so gross, dass die Existenz von Zersetzungspunkten von manchen Autoren sogar geleugnet wird. Man kann die Polarisation bei grösseren Stromstärken allgemein in zwei Addenden zerlegen, die reversible und irreversible Polarisation. Elektrolysiert man eine Zelle mit der Stromstärke i und der Spannung E, so ist die zu leistende Arbeit:

$$Ei = Ri^2 + pi,$$

worin R der Widerstand und p die gesamte Gegenkraft ist. Der Faktor pi setzt sich zusammen aus $ei - if(i)$. Der Teil der gegenelektromotorischen Kraft, welcher bestehen bleibt, wenn der Strom umgekehrt wird, und zur Rückgabe eines Teiles der in die Zelle geschickten Energie herangezogen werden kann, z. B. Abscheidung von Stoffen, wird von den Verff. „reversible Polarisation" e genannt. Sie ist keine Funktion der Stromstärke, ändert sich aber mit der Konzentration, mit der Aenderung der Oberflächenschicht der Elektroden und mit der Temperatur, die alle abhängig von der Strommenge sind, nicht aber von der Stromstärke; bei schnellen Aenderungen der Stromstärke folgt also nicht eine schnelle Aenderung der reversiblen Polarisation. Ein anderer Teil der Gegenkraft, $f(i)$, bleibt nicht bestehen, wenn der Strom umgekehrt wird, und gibt demgemäss auch keine Energie bei der Entladung zurück. Sie ist eine Funktion der Stromstärke; Verff. nennen dies die „irreversible Polarisation". Man hat also

$$Ei = Ri^2 + if(i) + ei$$
$$E = Ri + f(i) + e.$$

Verff. beobachteten i und E an einer Zelle, in der die reversible Polarisation zu vernachlässigen war, bestimmten den Widerstand und berechneten daraus die Werte für $f(i)$. Die Zelle bestand aus einem vertikalen Glaszylinder mit zwei horizontal liegenden Scheibenelektroden aus Cu, 96,05 qcm gross und 0,626 cm voneinander entfernt; Elektrolyt $CuSO_4$-Lösung ($D_{18,5^0} = 1,160$) mit dem spezifischen Widerstand 15,238 Ω; Temperatur durchschnittlich 17,75°. Die Beobachtungen bestanden in der Ablesung des Strom- und Spannungsmessers in 5 Sekunden Intervall 45 Sekunden lang, unter Konstanthalten des Stromes.

Fig. 64.

Der Strom wurde dann kommutiert und wieder eine Ablesungsreihe gemacht. Dann wurde die Stromstärke geändert und eine zweite Doppelreihe von Ablesungen vorgenommen u. s. w. Vor jener einzelnen Versuchsreihe wurde der Elektrolyt durchgerührt. In den

Fig. 65.

ersten 5 Sekunden wurden noch einige Ablesungen mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung gemacht. Fig. 64 zeigt den zeitlichen Verlauf von $f(i)$ und gibt die Resultate einer einzelnen Versuchsreihe mit der Stromdichte 0,01 Amp/qcm. Als Ordinaten sind die Werte $E - Ri = f(i)$, als Abscisse die Zeit nach Stromschluss aufgetragen. Fig. 65 ist aus den sämtlichen, der Fig. 64 analogen Kurven ermittelt; sie enthält die Stromstärke als Abscisse und die $f(i)$-Werte, die 0,33 Sekunden nach Stromschluss gefunden sind, als Ordinate, gibt also die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke. Diese $f(i)$-Werte schliessen diejenigen Teilwerte von e ein, die der Aenderung der Kon-

zentration und der Oberflächenänderung, sowie der Temperaturänderung der Elektroden zuzuschreiben sind. Um diese aus $f(i)$ zu eliminieren, müsste man die Kurven der Fig. 64 auf Zeit = 0 extrapolieren, wodurch man Werte der irreversiblen Polarisation bekommen würde, die von der reversiblen Polarisation nicht beeinflusst sind. Die merkwürdige Gestalt der Kurven macht aber diese Extrapolation zu unsicher. Es scheint sich hier um Aenderungen der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden zu handeln, denn bei anderen Versuchen, wo der Strom nicht vor jeder Versuchsreihe umgekehrt wurde, blieb das scharfe Maximum in den ersten Sekunden aus. Dass die reversible Polarisation an den in den Figuren benutzten $f(i)$-Werten stark beteiligt ist, sieht man daran, dass die Stromrichtung Einfluss hat; das kommt daher, dass bei nach unten fliessendem Strom sich die konzentrierte Anodenlösung sowohl durch Konvektion, als auch durch Diffusion nach unten ausbreitet, während, wenn der Strom nach oben fliesst, die schwerere, konzentrierte Anodenlösung lange unten bleibt, da nur Diffusion, nicht Konvektion ihre Ausbreitung verursacht. Daher ist $f(i)$ grösser bei aufwärts fliessendem Strom, infolge der grösseren Konzentrationsverschiedenheit und der dadurch der Elektrolysierspannung entgegenstehenden Flüssigkeitskette. Je kleiner die Zeit ist, desto weniger sind auch die beiden Kurven verschieden, weil die Konzentrationspolarisation von der Strommenge abhängt. Man kann nach Ansicht der Verff. die irreversible Polarisation nicht als einen Uebergangswiderstand auffassen.

Diskussion. Carl Hering glaubt, dass ein Teil der als Polarisation vielfach aufgefassten gegenelektromotorischen Kraft eine thermoelektrische ist, z. B. glaubt er, dass die Ueberspannung ein thermoelektrischer Effekt ist. Ferner müsse man z. B. bei der Wasserelektrolyse die Arbeit in Betracht ziehen, die nötig ist, um das Gas von dem kleinen Volumen, das es als Ion einnimmt, auf das grosse Volumen des Gaszustandes zu bringen. Er wirft die Frage auf, ob diese Arbeit als Stromarbeit zu erklären ist oder ob die dazu nötige Wärme der Flüssigkeit entzogen wird. Hering glaubt letzteres. Ueberhaupt müsse man die Polarisation viel sorgfältiger definieren, als es gewöhnlich geschieht; auch Franklin habe die Polarisation anders aufgefasst, als richtig gewesen wäre. Franklin gibt noch einmal seine Definition von reversibler und irreversibler Polarisation und weist darauf hin, dass die Nernstsche Formel eine vollkommene Basis für die Berechnung der ersteren ist.

Bemerkungen über den Einfluss der Temperatur auf die Oekonomie der Kupferraffination.

Charles F. Burgess.

Die Spannung an den Elektroden bei der Elektrolyse setzt sich bekanntlich aus dem Wert der Polarisation und dem Wert Ri zusammen. Der Ri-Spannungsabfall ist sehr abhängig von der Temperatur, und der spannungersparende Einfluss der Temperatur ist besonders günstig bei Vorgängen mit kleiner Polarisation, z. B. bei der Cu-Raffination. Berechnen kann man diesen Einfluss aber nicht, wenn man nur den Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit der Lösung einsetzt, denn auch der Uebergangswiderstand an den Elektroden ist von der Temperatur abhängig. Dieser hat aber einen um so grösseren Einfluss, je näher sich die Elektroden stehen. Sein Temperaturkoëffizient ist grösser als der des Flüssigkeitswiderstandes, und ehe man nicht beide Koëffizienten kennt, kann man aus Messungen an einer Zelle mit 1 cm Elektrodenabstand nicht den Temperaturkoëffizienten einer anderen Zelle mit 5 cm Elektrodenabstand berechnen. Verf. elektrolysierte mit 1 Amp. eine Lösung von 160 g $CuSO_4 5 H_2O$ und 90 g H_2SO_4 im Liter mit Kupferelektroden, die den Querschnitt eines rechteckigen Glasgefässes von $6,1 \times 15,25 \times 15,25$ Grösse ausfüllten; die Elektroden standen erst 13,7 cm auseinander; die Flüssigkeit wurde unter Rühren in einem Wasserbad allmählich erwärmt. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit 1,2 cm Elektrodenabstand durchgeführt. Die elektromotorische Gegenkraft betrug etwa 0,025 Volt. Fig. 66 zeigt die Elektrodenspannung in beiden Fällen bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf die Spannung bei 20° als Einheit. Man sieht, dass der scheinbare Temperaturkoëffizient abhängig ist von der Elektrodenentfernung, und zwar ist er um so grösser, je näher sich die Elektroden stehen. Die ökonomisch günstigste Temperatur ist

Fig. 66.

also im „Seriensystem" mit 1,5 cm Elektrodenentfernung eine andere als im „Multipelsystem" mit 4,5 cm Entfernung. Die Ursache ist der von Gore (Phil. Mag. [5] **21**, 130 [1886]) gemessene „Oberflächenwiderstand". Derselbe ist grösser an der Kathode als an der Anode und nimmt mit wachsender Temperatur sehr stark ab. Die Anwesenheit der Säure hat einen wesentlichen Einfluss, denn in neutraler $CuSO_4$-Lösung ist der

Fig. 67.

Temperaturkoëffizient des Widerstandes unabhängig von der Elektrodenentfernung. Ein weiterer Versuch wurde gemacht, indem das Potential zwischen Anode und einem Heber, der zur Normalelektrode führte, und in verschiedenen Entfernungen von der Anode eintauchte, gemessen wurde. Fig. 67 zeigt das Ergebnis. Der Potentialabfall im Elektrolyten ist also linear, wie zu erwarten war, während er an den Elektroden fast senkrecht ist, und zwar grösser an der Kathode. Die Polarisation ist dabei in Abzug gebracht; sie wurde sofort nach Stromöffnung gemessen. Der Einwand, dass diese Messung nicht die gesamte wirkliche Polarisation ergibt, und dass der Elektrodenabfall doch auf Polarisation zurückzuführen ist, ist nach Ansicht des Verf. dadurch hinfällig, dass man eine so grosse Polarisation von zusammen 0,2 Volt bei der Kupferraffination

nicht annehmen könne. Auch Veränderung der Flüssigkeit kann nicht Ursache des Effektes sein, denn dann müsste Bewegung derselben von Einfluss auf ihn sein, ist es aber nicht. Die Frage, ob er auf einer wechselnden Eigenschaft des Metalles beruht oder als Resultat des Stromflusses aufzufassen ist, entscheidet Verf. in letzterem Sinne, wegen der Verschiedenheit der beiden Elektroden bei Gleichstrom. Schliesslich ist bemerkenswert, dass der Effekt auch bei Wechselstrom vorhanden ist, wenn auch nicht so stark als bei Gleichstrom; er kann deshalb keine Wirkung der Elektrolysenprodukte sein, die bei schwachem Wechselstrom nicht in nennenswerter Menge entstehen. Folgender Versuch von Watt zeigt dies. Zwei Kupferscheiben füllten den Querschnitt einer mit angesäuerter Kupfersulfatlösung gefüllten Glasröhre aus und waren verschiebbar. Die Glasröhre war an beiden Enden durch Gummistopfen verschlossen. Der Widerstand wurde das eine Mal mit Spannungs- und Voltmesser, das andere Mal mit der Wheatstoneschen Brücke gemessen und aus den Dimensionen des Rohres und der Entfernung der Elektroden voneinander auf Kubikcentimeter umgerechnet; Stromdichte ist 4,2 Amp/qcm.

Entfernung zwischen den Elektroden	Ω pro Kubikcentimeter mit Ampère- und Voltmeter gemessen	Ω pro Kubikcentimeter mit der Wheatstoneschen Brücke gemessen
20	2,02	1,84
18	1,95	1,79
16	2,04	1,81
14	2,01	1,82
12	2,08	1,83
10	2,09	1,88
8	2,26	1,81
6	2,38	1,95
4	2,74	2,03
3	3,17	2,19
2	3,81	2,43
1	6,19	3,24

Die Tabelle zeigt, dass der scheinbare Widerstand um so grösser ist, je näher sich die Elektroden stehen, weil der Uebergangswiderstand durch die Annäherung mehr und mehr in den Vordergrund tritt.

Diskussion. Franklin hält es für unrichtig, anzunehmen, dass die Polarisation nicht 0,2 Volt erreichen könne. Er habe mit viel kleineren Stromstärken, als Burgess sie gewählt hat, 0,1 Volt beobachtet. Franklin verweist auf seine Arbeit (vergl. voriges Referat). Hering glaubt, dass bei dem letzten Versuch von Watt in der Kupferröhre Druck entstanden sein kann, der nach seinen Erfahrungen die EMK, also auch die Polarisation ändern könne. Thomson glaubt nicht an eine Druckerhöhung, da kein Gas entstanden sei. L. Addicks bestätigt das Vorhandensein eines Uebergangswiderstandes bei der Kupferraffination, welcher Ohmscher Natur sei. Die Polarisation könne man leicht aus den Messungen ausmerzen, indem man bei verschiedenen Stromdichten beobachtet und auf die Stromstärke Null extrapoliert; sie beträgt bei der Kupferraffination 0,02 Volt. Redner glaubt, dass der Uebergangswiderstand auf Ausbildung einer Gasschicht zurückzuführen ist; wegen des grösseren Volumens des Aequivalentes von H_2 gegenüber dem von O_2 ist der Effekt an der Kathode grösser, wie es Burgess gefunden hat; ebenso ist der grosse Temperaturkoëffizient des Widerstandes damit vereinbar, denn die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit wird durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt (die des H_2 aber nicht!). Ferner ist die Beobachtung, dass die Anwesenheit von Säure wesentlich für die Ausbildung des Uebergangswiderstandes ist, wichtig für die Oekonomie der Kupferraffinationen. Nach der Leitfähigkeit müsste 20 % Säure das Optimum sein, in Praxis findet man aber 13 bis 14 % als die ökonomische Grenze. Wahrscheinlich liegt das daran, dass Säure die Bildung des Uebergangswiderstandes begünstigt.

Eine Diaphragmenzelle für die Elektrolyse von Natriumchloridlösungen.

Clinton Paul Townsend.

Um Nebenreaktionen bei der Alkali- und Chlordarstellung zu vermeiden, muss man ein Vermischen von Anoden- und Kathodenflüssigkeit vermeiden, ebenso wie eine Beteiligung des $NaOH$ an der Stromleitung; ersteres ist leicht zu erreichen durch verschiedene Mittel, letzteres aber schwer; Glockenverfahren und Diaphragmenverfahren schliessen die Vermischung fast vollkommen aus, verhindern aber nicht die Beteiligung des $NaOH$ an der Leitung und geben dementsprechend ungefähr gleiche Ausbeuten, 75 bis 85 %. Dieser Verlust von 15 bis 25 % ist um so schwerwiegender, als das hinübergeführte OH mit dem Chlor Chlorsauerstoffsalze gibt, die die Graphitelektroden zerstören. Lässt man die Lösung von der Anode zur Kathode so stark fliessen, dass die Ionenwanderung des OH' vollkommen kompensiert wird, so erhält man Chlor im Kathodenraum. Könnte man das gebildete Alkali immer sofort aus dem elektrischen Felde entfernen, so würden dadurch obige

Fig. 68.

Verluste vermieden werden. Verf. beschreibt einen Apparat dafür, dessen unterer Teil in der Fig. 68 wiedergegeben ist. *1* ist der mittlere, die Chloridlauge (Brine) enthaltende Zelle, *2* sind Graphitelektroden mit der Zuleitung *2'*. Die gewellte Linie *4* ist die Kathode aus Drahtnetz. An ihrer der Anode zugewandten Seite liegt das Diaphragma *5* an, welches durch die durchbrochene Lage *6* gehalten wird; diese Lage ist aus mechanisch festem Material. Der äussere Behälter *3* ist mit Oel gefüllt und in ihm steht nahe der Kathode eine Wand aus Eisen. Ausserdem enthält *3* noch Röhren *8* zum Heizen des Oeles. Durch den aufsteigenden Wasserstoff wird das Oel in lebhafte Zirkulation im Sinne der eingezeichneten Pfeile gesetzt, und nimmt die frisch gebildete Natronlauge in Tropfen mit sich, die sich unten sammelt und durch *9* ausfliesst. Die Chloridlauge tritt durch *11* ein und zirkuliert ebenfalls infolge des aufsteigenden Chlors. Das Oel hat noch die Funktion, dem hydrostatischen Druck von innen entgegenzuwirken, so dass das Diaphragma nicht so stark zu sein braucht, wie bei dem Hargreaves-Bird-Verfahren, wo *3* ein leerer Raum ist. Redner gibt Analysen der Anodenlauge an, die zeigen, dass die Chlorsauerstoffsalzbildung sehr gering ist. Das Chlor ist 99,7 bis 99,8 prozentig, die Ausbeute an $NaOH$ 99,6 %.

Leitung in geschmolzenen und festen Elektrolyten.

Joseph W. Richards.

Bekanntlich haben die Temperatur-Leitfähigkeitskurven der festen Salze beim Schmelzpunkt zum Teil keinen Knickpunkt, die Leitfähigkeit wächst vielmehr auch in dieser Gegend stetig mit der Temperatur. Man muss daraus schliessen, dass die Leitfähigkeit in geschmolzenen Salzen von derselben Natur ist, wie in festen. Verf. meint nun, dass die übliche Auffassung von der Wanderung der Ionen nicht auf diese Elektrolyte angewandt werden könnte, denn die festen und geschmolzenen einfachen Elektrolyte seien nicht dissociiert (Verf. bleibt aber den Beweis dafür schuldig). Er nimmt statt dessen an, dass durch die Metallabscheidung an der Kathode dort das Säureradikal zurückbleibt als „neue Phase", an der Anode dagegen das Metall zurückbleibt, und dass diese beiden „neuen Phasen" sich entgegendiffundieren und so den Strom transportieren. Einen ähnlichen Vorgang möchte Verf. auch an Stelle der üblichen Auffassung für Lösungen annehmen.

Diskussion. Carhart und Franklin machen mit Recht darauf aufmerksam, dass Richards hier Folge und Ursache verwechselt hat, indem er annimmt, dass die durch die Elektrolyse erzeugten Stoffe die Elektrolyse überhaupt ermöglichen, indem sie den Strom transportieren. — T. W. Richards macht darauf aufmerksam, dass die Erklärung von J. W. Richards vollkommen versagt, wenn man wie bei Ag-Elektroden in $AgNO_3$ an der einen Seite quantitative Abscheidung, an der anderen quantitative Auflösung hat, so dass der Elektrolyt derselbe bleibt, man also auch keine neue, den Strom transportierende Phasen bekommt. — Die Erwiderung von J. W. Richards zeigt, dass ihn obige schlagenden Gegengründe gegen seine Theorie nicht überzeugt haben.

Bemerkung über Nernst-Glühkörper.

C. J. Zimmermann.

Ausser der elektrolytischen Leitfähigkeit sind noch andere den Strom überführende Vorgänge in der Nernst-Lampe vorhanden. An der Anode ist eine erhebliche Wärme-Entwicklung zu beobachten; fasst man das anodische Ende des Glühkörpers mit Pt (Schmelzpunkt 1760°), das kathodische Ende mit Ag (Schmelzpunkt 960°) als Zuleitung, so schmilzt oft die Pt-Zuleitung eher als die Ag-Zuleitung. Ferner kann man eine Zersetzung der Oxyde in der Mitte, weit von den Elektroden entfernt beobachten, die also eine andere Ursache haben muss als Elektrolyse. Auch findet eine Zerstäubung des Kathodenmetalles statt, denn man findet oft Pt in beträchtlichen Entfernungen von der Elektrode im Glühstift. Schliesslich hat die Luft in der Nähe des Glühkörpers eine erhebliche Leitfähigkeit, die ganz besonders hoch in der Nähe der Kathode ist, also nicht Folge der Erwärmung sein kann; dies ist also ein spezifisches Kathodenphänomen. Verf. bespricht diese Leitfähigkeit der Luft genauer. Gegen Wechselstrom verhält sich der Glühkörper ähnlich, wie ein Aluminiumgleichrichter.

Billitzers Methode zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen.

H. M. Goodwin und Robert B. Sosman.

Bekanntlich hat Billitzer[1]) nach verschiedenen Methoden den absoluten Nullpunkt des Potentials um etwa 0,75 Volt anders gefunden, als er sich aus der bekannten Helmholtz-Lippmannschen Kapillaritätstheorie ergibt. Die Wichtigkeit der Frage veranlasste die Verff. zur Nachprüfung der Versuche von Billitzer, sie fanden sie jedoch nicht bestätigt. Die Methoden von Billitzer beruhen bekanntlich alle darauf, dass ein in einem elektrischen Felde befindlicher metallischer Leiter infolge der sich ausbildenden und das Potential bedingenden Doppelladung nach einer Seite hin bewegt wird. Aendert man nun die Flüssigkeit, so muss die Bewegung in dem Augenblick aufhören, wo das Metall das Potential Null hat und bei weiterer Aenderung der Flüssigkeit muss sich die Bewegungsrichtung umkehren. Diesen Umkehrpunkt beobachtete Billitzer und besimmte dann das Potential eines Drahtes aus demselben Metall in derselben Flüssigkeit gegen eine Kalomelelektrode. Er fand so, dass das Potential Null ist, wenn das Metall gegen die Kalomelelektrode ein Potential von +0,125 hat, d. h. 0,74 Volt mehr als der gewöhnlich angenommene Wert für die Kalomelelektrode —0,614. Die drei Methoden sind folgende: Erstens die Ablenkung eines kleinen geschmolzenen Metallballes am Ende eines dünnen Drahtes, der an einem Quarzfaden in der Flüssigkeit aufgehängt ist; zweitens die Potentialdifferenz in dem Augenblick, wo kolloïdale Metalllösungen ihre Wanderungsrichtung umkehren, drittens die Potentialdifferenz, die erzeugt wird, wenn eine Metallsuspension durch eine Flüssigkeit hindurchfällt. Alle drei Methoden gaben Billitzer denselben Wert für das absolute Potential Null. Da nun J. C. Blake (Amer. Journ. Soc. **26**, 1378) die zweite Methode nachgeprüft hat und die Werte von Billitzer nicht bestätigt hat und da auch die erste Methode den Verff. keine Bestätigung von Billitzers Befund gab, so verzichteten Verff. auf die Nachprüfung der dritten Methode und beschreiben nur die mit der ersten erhaltenen negativen Resultate. Zunächst sei bemerkt, dass Blake eine starke Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von dem Gehalt der Gelatine gefunden hat, die zugesetzt werden muss, um die Ausfällung des Kolloïds durch die Elektrolyse zu verhindern. Wie viel Gelatine Billitzer bei seinen Experimenten zugesetzt hat, habe er leider nicht angegeben, in seinen Arbeiten schreibe er „eine Spur", in einem Briefe an Blake „recht viel". — Experimentelle Versuche: Qualitative Versuche über die Ablenkungsrichtung von Platindraht in verschiedenen Flüssigkeiten ergaben, dass in Luft, destilliertem Wasser, Wasser mit einer Spur Salz, Säure oder Brom der Draht gegen die Flüssigkeit negativ geladen wird. Dieser Versuch stimmt mit Billitzers Beobachtungen. In Formaldehyd, Aether und Chloroform ist die Ablenkung positiv, wie auch Billitzer fand (positiv nennen die Verff. die

1) Vergl. die Zusammenstellung von Billitzers Arbeiten im Jahrbuch der Elektrochemie.

Ablenkung, wenn sie zur Kathode hin gerichtet ist). In Aethylalkohol und H_2O_2 wird Platin negativ geladen, während Billitzer positive Ladung fand. Mit Aceton ist es umgekehrt, Verff. fanden positive Ablenkungen und Billitzer negative. — Nun wurden die Flüssigkeiten in verschiedenem Grade mit Oxydations- und Reduktionsmitteln versetzt. Zunächst ergab Alkohol zwischen 32 und 96 % negative Ablenkungen, während Billitzer positive fand. Billitzer fand bei einer Konzentration eine Umkehr, in welcher eine Platinhilfselektrode gegen die 0,1 n. Kalomelelektrode eine Spannung von 0,14 bis 0,15 Volt hatte. Eine solche Umkehr konnten Verff. nicht beobachten, wiewohl ihr Hilfsplatindraht dieselbe EMK gegen die Normalelektrode ergab. Da reines Wasser selbst eine negative Ablenkung gibt, so ist also nirgends in dem ganzen Konzentrationsgebiet zwischen reinem Wasser und 96prozentigem Alkohol eine Umkehr vorhanden. — Lösungen von H_2O_2 gaben ähnliche Resultate. Während Billitzer eine Umkehr bei 0,12 Volt fand, fanden Verff. in allen Fällen zwischen Konzentrationen von 0,001 bis 2 % negative Ablenkung. — Beim Formaldehyd fand Billitzer den Umkehrpunkt bei 0,13 Volt, gibt aber über die Konzentration nichts an. Verff. fanden bei höheren Konzentrationen zwischen 10 und 40 % eine positive Ablenkung, eine Umkehr bei 10 % und in verdünnten Lösungen negative Ablenkung. Bei diesem Umkehrpunkt beträgt aber das Potential nicht, wie Billitzer sagt, + 0,13 Volt, sondern — 0,04 Volt für platinierte und + 0,06 Volt für glatte *Pt*-Elektroden. — Mischlösungen von Ferro und Ferri, in denen Billitzer bei + 0,125 Volt eine Umkehr fand, gaben bei allen Mischungsverhältnissen negative Ablenkung, aber keine Umkehr. — Eine Quecksilberelektrode (elektrolytisch verquickter Platindraht) änderte die Ablenkungsrichtung von + zu — bei einer Konzentration von $Hg(NO_3)_2$ zwischen 0,13 bis 0,025 %. Eine *Hg*-Hilfselektrode zeigt in einer solchen Lösung aber ein Potential von + 0,57 Volt, während Billitzer wieder eine Umkehr zwischen 0,1 und 0,2 Volt fand. — Nun wurde ein Silberdraht in eine $AgNO_3$-Lösung gehängt, deren *Ag*-Ionenkonzentration durch successiven Zusatz von KCN erniedrigt wurde. Alle Ablenkungen waren negative, obwohl die Konzentration geändert wurde, bis sich das Potential der Hilfselektrode gegen eine Normalelektrode von + 0,35 bis — 0,30 Volt geändert hatte. Billitzer dagegen hatte eine Umkehr der Silberkolloïdwanderung wiederum bei 0,1 gefunden.

Verff. diskutieren ihre Versuche folgendermassen: Die Umkehr der Ablenkung tritt nur in ganz bestimmten wenigen Fällen ein, und im allgemeinen ist die Ablenkung nach der Anode hin gerichtet. Ein Umkehrphänomen in der Nähe des von Billitzer angegebenen Punktes konnte in keinem Falle beobachtet werden. Es ist möglich, dass Billitzer bestimmte Versuchsvorkehrungen getroffen hat, die er in seinen Arbeiten aber nicht beschrieben hat, und es ist daher möglich, dass die Verff. die Versuchsanordnung Billitzers nicht genau getroffen haben.

Die Frage tritt nun auf, ob ein in die Flüssigkeit eingehängter Draht dasselbe Potential anzeigt, wie der zur Messung des Umkehrpunktes benutzte. Verff. zeigen zunächst, dass man ganz verschiedene Potentiale in Lösungen von Formaldehyd und von Alkohol bekommt, je nachdem, ob man platinierte oder glatte *Pt*-Elektrode benutzt. Ferner ist das Potential häufig sehr abhängig von der Zeit, indem sich das Gleichgewicht zwischen der Sauerstoffbeladung des *Pt*-Drahtes und der Flüssigkeit langsam einstellt. Schliesslich haben die Gase einen wesentlichen Einfluss. Nach Quincke wandern dieselben, wenn sie in Bläschenform in der Flüssigkeit suspendiert sind, nach der Anode, wenn der Elektrolyt wässerige Lösung ist, nach der Kathode dagegen in Terpentin. Eine schwache Entwicklung von Gasen und Haften derselben an dem aufgehängten Draht ist nicht auszuschliessen. Dazu kommt noch eine endosmotische Wanderung der Flüssigkeitsoberfläche, die durch das Mikroskop zu beobachten ist. Dieselbe ist wegen der verschiedenen Dielektrizitätskonstante von Luftraum und Flüssigkeit nicht zu verwundern. Als vorläufige Mitteilung ist noch zu erwähnen, dass die Umkehr der Doppelschicht am *Hg* in der Nähe von — 0,4 Volt für *H* gleich Null liegt, wonach die Kalomelelektrode ein absolutes Potential von — 0,7 Volt haben würde, also nicht allzu weit von dem von Ostwald angenommenen Wert 0,614.

Ueber den Edison-Akkumulator.

M. De Kai Thompson, jun., und H. K. Richardson.

Verff. geben zunächst eine Uebersicht über die bisherigen Arbeiten über den Edison-Akkumulator. Aus derselben sei folgendes entnommen: 1. Lade- und Entladekurven: Darüber liegen viele Arbeiten vor (z. B. Hibbert, Journ. Ind. Electr. Eng. **33**, 203 [1904]). Bei der Entladung ist die EMK zuerst konstant bei 1,3 Volt, fällt dann schnell bis 0,7 Volt, bleibt dort eine Zeit lang konstant und fällt dann auf Null. Die Ladekurve zeigt ein Maximum bei Schluss der Ladung. Die Ursache ist nicht bekannt. 2. Potentialänderung der Platten bei der Entladung: Joly und Jouaust (Écl. électr. **38**, 201) fanden, dass die Nickelplatte sich ändert, während die Eisenplatte konstant bleibt. 3. Gasentwicklung: Joly fand für eine Zelle des *D*-Typus mit 165 Ampèrestunden Kapazität ein Minimum der Gasentwicklung nach 100 bis 125 Ampèrestunden Ladung und ein Maximum bei 250 Ampèrestunden. Kennelly (Amer. Inst. Electr. Eng. **6**, 135) fand, dass bei gewöhnlicher Ladung die Gasentwicklung nach einer Viertelstunde ein Maximum hat. Burgess (ib. **6**, 150) fand dagegen, dass beim höchsten Grad der Entladung das entwickelte Gas noch nicht messbar ist. 4. Temperatureinfluss auf die Kapazität: Hibbert schätzt ein Wachsen der Kapazität von 0,26 % pro Celsiusgrad, Jouaust (l. c.) fand, dass die Aenderung der Kapazität zwischen 0 und 50° etwa 30 % betrug, d. h. 0,6 % pro Grad. 5. Aenderung des Widerstandes bei der Entladung: Sorgfältige Messungen liegen nicht vor. Hibbert (l. c.) fand, dass der Widerstand bei der Entladung bis fast zum Schluss konstant bleibt, am Schluss aber schnell steigt. 6. Stromausbeute wird von Kennelly und Whiting zu 75 % bei vierstündiger Ladung und Entladung bei einer *E*-18-Zelle angegeben. Hibbert fand 60 % bei 60 Amp. und 56 % bei 100 Amp. Seine Zelle war eine *D*-Zelle. 7. Wattstundenausbeute von Kennelly und Whiting zu 50 % angegeben. 8. Selbstentladung: Die von verschiedenen Forschern angegebenen Zahlen schwanken zwischen 9 und 15 % Verlust. 9. Konzentrationsänderung an den Elektroden: Nach der Theorie von Röber (Electr. World and Eng. **38**, 938) muss starke Konzentrationsänderung eintreten. Schoop (Electroch. Ind. **2**, 272 u. 310) bestätigt dieses. Er fand, dass bei der Entladung die Lösung in den Poren der Nickelelektrode konzentrierter, in denjenigen der Eisenelektrode verdünnter wird. Bei der Ladung ist ein entgegengesetzter Effekt zu beobachten. 10. Temperaturkoëffizient: Nach Foerster unabhängig von der Konzentration und etwa 0,0007 pro Grad zwischen 0 und 30°.

Verff. haben nun zwei Zellen vom Typus E 18 nach verschiedenen Richtungen hin durchgemessen. Die Potentiale der Elektroden wurden gegen eine Normalelektrode gemessen (Flüssigkeitspotential nicht berücksichtigt). Fig. 69 zeigt die erste Ladungskurve des Akkumulators mit 30 bis 40 Amp.; die Ladekurven sind im allgemeinen denjenigen anderer Forscher gleich. Fig. 70 zeigt die Entladekurve in derselben Lösung,

nämlich 20% *KOH*. Die Eisenelektrode bleibt beinahe konstant bei 0,5 Volt, das Potential der *Ni*-Elektrode

Fig. 69.

Fig. 70.

beginnt mit —0,7 Volt und bleibt konstant, bis die Batterie zu ihrer zweiten konstanten Phase abzufallen

Fig. 71.

Fig. 72.

Fig. 73.

beginnt. Während dieses zweiten konstanten Teiles der Entladung hat die Nickelelektrode das Potential

Tabelle 1.
Potentiale in 25% *KOH*.

Substanz	Potential	Bemerkungen
Pt-Draht	— 0,395	—
Ni	— 0,40	Gewonnen durch Elektrolyse von $NiNO_3$ auf *Pt*.
Ni	— 0,23	Draht von Eimer & Amend.
Ni	+ 0,46	Gewonnen durch Elektrolyse von Nickelammonsulfat auf *Pt*.
Ni	— 0,305	Nickelplatte.
Graphit	— 0,30	Pulverisiert aus Graphitstangen.
Ni_2O_3	— 0,36	Mischung von Ni_2O_3 und Graphit in *Pt*-Hülle.
Ni_2O_3	— 0,41	Mischung von Ni_2O_3 und Graphit auf *Pt*-Gaze.
Ni_2O_3	— 0,39	1 Teil Ni_2O_3 und 8 Teile Graphit, brikettiert und an einen *Pt*-Draht gehängt.
$Ni(OH)_2$	— 0,33	Gemischt mit Graphit; mit *KOH* aus $NiNO_3$ gefällt.
NiO	— 0,43	Gemischt mit Graphit und an einen *Pt*-Draht gehängt.
Ni-Hülle	— 0,20 — 0,23	Tasche einer *Ni*-Elektrode.
Ni_2O_3	— 0,37 — 0,15	8 Teile Ni_2O_3 und 3 Teile Graphit in Nickeltasche.
NiO	— 0,15 — 0,11	8 Teile *NiO* und 3 Teile Graphit in Nickelhülle.
Fe	+ 0,40	Getaucht in HNO_3 von spez. Gewicht 1,142.
Fe	+ 0,09	Drahtgaze.
Fe	— 0,11	Bolzen.
Fe-Rost	— 0,32	Rostiges Eisen.
Fe_2O_3	— 0,35 — 0,31	7 Teile Fe_2O_3 und 3 Teile Graphit in Nickeltasche.

von —0,17 bis —0,20 Volt, und wenn die Spannung der Zelle nach Null zu konvergiert, steigt das Potential der *Ni*-Elektrode bis zu demjenigen der Eisenelektrode. Die konstanten Potentiale der *Ni*-Elektrode sind also —0,7, —0,19 und +0,35 bis +0,58 Volt.

Verff. versuchten jetzt, ob diese Potentiale rekonstruierbar sind durch Anwendung verschiedener bekannter *Ni*-Verbindungen. Die Tabelle auf S. 194 zeigt die Potentiale verschiedener Stoffe in einer 25 prozentigen *KOH*-Lösung (Tabelle 1). Man sieht, dass das mit Graphit gemischte und in eine der Batterie entnommene Nickeltasche eingefüllte NiO ein Potential von $-0{,}11$ bis $-0{,}15$ hat und Ni_2O_3 ein solches zwischen $-0{,}15$ und $-0{,}37$. Wahrscheinlich ist das bei der Entladung beobachtete Potential ein Mischpotential dieser beiden Stufen. Das Endpotential der *Ni*-Platte ist $+0{,}35$ bis $+0{,}38$, während keines der *Ni*-Oxyde ein $+$-Potential hat; nur das aus Ammonsulfat niedergeschlagene elektrolytische Nickel hat ein Potential von $+0{,}46$. Wahrscheinlich enthält also die vollkommen entladene Batterie reines Nickel. Das Konstantbleiben der Eisenelektrode weist auf eine grössere Kapazität hin. Eine mit Hilfe mehrerer *Ni*-Elektroden durchgeführte Weiterentladung führt zu mehreren Entladestufen der *Fe*-Elektrode. Trocknet man die geladene Eisenelektrode, so wird sie an der Luft heiss, enthält also wahrscheinlich fein verteiltes Eisen. Nunmehr wurden die Versuche in Kalilauge verschiedener Konzentration wiederholt. Die Lade- und Entladekurven sind in den Fig. 71 bis 73 angegeben. Es scheint danach, dass die Reaktionen in verdünnten Lösungen bei der Entladung andere sind, als in den konzentrierten Lösungen, auch die Ladekurve ist ein wenig anders, in verdünnten Lösungen verschwindet das Maximum. In 50 prozentiger Lösung verlieren die Platten bei offenem Stromkreis. Tabelle 2 zeigt, dass die Spannung bei offenem Stromkreis un-

Tabelle 2.

Konzentration des *KOH* in Prozent	Spannung
50	1,49
25	1,48
23,8	1,43
12,5	1,49
10	1,46
6	1,49

Tabelle 3.

Konzentration der *KOH*-Lösung in Prozent	Temperaturgebiet in Grad	Temperaturkoëffizient
50	4,9 — 17,9	+ 0,000 08
23,8	1,3 — 32,6	+ 0,000 26
23,8	4,18 — 20,11	+ 0,000 22
6,25	4,6 — 17,7	+ 0,000 69

abhängig ist von der Konzentration und Tabelle 3 zeigt, dass die Temperaturkoëffizienten abhängig sind von der Konzentration der Lösung, und zwar kleiner bei konzentrierterer Lösung. Dies weist darauf hin, dass der Elektrolyt an der Reaktion beteiligt ist.

Durch Beobachtung der Gasentwicklung stellten Verff. fest, dass die Ausbeute der Eisenelektrode in 20 prozentiger Lösung grösser ist als die der Nickelelektrode. (Fortsetzung des Berichtes folgt.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 26. Februar 1906:

12g. Sch. 23459. Einrichtung zum Durchlichten von Flüssigkeiten mit Quecksilberlicht behufs Erzeugung einer chemischen Reaktion. Schott & Gen., Jena. 2. 3. 05.

12l. S. 19859. Quecksilberkathode für die Elektrolyse von Salzlösungen. A. Sinding-Larsen, Christiania. 30. 7. 04.

12o. E. 10860. Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5. 5. 05.

12o. M. 27317. Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäureamiden. E. Merck, Darmstadt. 13. 4. 05.

12p. F. 20514. Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 2[1], 1[1]-Anthrazin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 8. 05.

12p. K. 22220. Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweiss-Spaltungsprodukten; Zus. z. Anm. K. 21623. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 16. 11. 01.

12p. K. 23600. Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloïdaler Form enthaltenden Substanzen; Zus. z. Pat. 164663. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 24. 7. 02.

12p. T. 10274. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Anm. T. 9793. W. Traube, Berlin. 14. 11. 04.

12p. T. 10285. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Anm. T. 9793. W. Traube, Berlin. 20. 3. 05.

21b. H. 34030. Einrichtung an Thermoelementen zur Sicherung der Verbindungsstellen der Elektroden. W. E. Haskell, Boston, V. St. A. 27. 10. 04.

48a. E. 10974. Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten; Zus. z. Pat. 127464. Elektro-Metallurgie G. m. b. H., Berlin. 19. 6. 05.

49f. P. 16191. Verfahren und Lot zum Löten von Aluminium mit Aluminium oder anderen Metallen, bei welchem die zu verbindenden Stellen unter Ausschluss von Flussmitteln mit dem Lot überzogen werden. Adolf Pochwadt der Jüngere, Görlitz. 20. 6. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 26. Februar 1906:

1b. 169812. Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzschlämmen oder -sanden, besonders von Eisenerz. G. Gröndal, Djursholm, Schweden. 5. 11. 03.

1b. 169813. Magnetischer Scheider für in Wasser aufgeschwemmtes Erzpulver, bei welchem die stark magnetischen Teile durch einen feststehenden Magneten unter Ueberwindung der Oberflächenspannung des Wassers aus diesem heraus an einen rotierenden Körper gezogen werden. G. Gröndal, Djursholm, Schweden. 27. 11. 04.

12i. 169728. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. Farb-

werke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main. 25. 12. 00.

12i. 169729. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure in mehreren hintereinander geschalteten, nach Art der Glovertürme mit nitroser Schwefelsäure berieselten turmartigen Apparaten. M. Neumann, Haren, Belgien. 7. 5. 02.

12 o. 169730. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten. M. Hamel, Grünau, Mark. 6. 3. 03.

BÜCHERSCHAU.

Sammlung Göschen. **Elektrochemie.** I. Theoretische Elektrochemie. Von Dr. **H. Danneel**-Breslau. 197 Seiten mit 18 Figuren. Verlag von J. Göschen, Leipzig. 1905. Preis 0,80 Mk.

Das Kunststück, in einem kleinen Göschen-Band die wesentlichsten Lehren der theoretischen Elektrochemie unterzubringen, erfordert offenbar einen sehr sicheren Ueberblick und völllige Beherrschung des Gegenstandes, wenn anders eine solche Zusammenfassung lehrreich und anregend wirken soll. Diese Vorzüge lassen sich nun dem vorliegenden Schriftchen durchweg rückhaltlos nachrühmen. Es zeichnet sich durch eine höchst erfreuliche Klarheit und Anschaulichkeit der vielen Definitionen aus, welche die hier in ihrem inneren Zusammenhang dargestellten Begriffe der Elektrochemie erfordern. Auch über die logische Gedankenentwicklung ist nur Anerkennendes zu sagen. Der Verf. hat es sich sichtlich angelegen sein lassen, alles möglichst leichtfasslich und natürlich darzustellen, ohne dabei die wissenschaftliche Exaktheit zu vernachlässigen. Wer sich davon überzeugen will, der lese z. B. die Darstellung über Molarleitfähigkeit (S. 95 ff.), oder Ueberführungszahlen (S. 122 ff.), oder die Nernstsche Formel (S. 143 ff.). Sehr nützlich erscheint es auch, dass die zwei ersten Kapitel die allgemeinen physikalischen und chemischen Grundlagen ausführlich behandeln, auf deren Kenntnis das Lehrgebäude der modernen Elektrochemie beruht. Die weiteren fünf Kapitel sind: Dissociationstheorie; Leitfähigkeit; elektrochemische Stromerzeugung; Polarisation und Elektrolyse; Elektronentheorie.

Ein sehr ausführliches Sachregister erhöht die Brauchbarkeit des Büchleins. Es kann nicht nur den Anfängern zur Einführung aufrichtig empfohlen werden, sondern es wird auch dem Lehrer zur Einteilung des Stoffes vielfach sehr willkommene Dienste leisten können. R. A.

Die Leistungen metallurgischer Oefen. Von Geh. Rat Prof. Dr. **W. Borchers**-Aachen. Sonderheft der Metallurgie, II. Jahrgang, S. 393—428. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1905. Preis 2 Mk.

In dem vorliegenden Hefte bietet der Verfasser eine für den Techniker ausserordentlich wertvolle Zusammenstellung der Daten, welche zur Beurteilung der Röst- und Schmelzöfen-Leistungen im Blei- und Kupferhüttenbetrieb notwendig sind.

Das Material ist, wie wir aus der Einleitung entnehmen, nicht nur der Literatur entlehnt, sondern durch systematische Rundfragen in den betreffenden Hüttenbetrieben auf die Ergebnisse der Praxis gestützt worden. Die Uebersicht über den Inhalt wird sehr wesentlich gefördert durch die Beigabe einer grossen Zahl von vorzüglichen Abbildungen der Grundrisse und Durchschnitte von Oefen, die um so anschaulicher wirken, als für die sämtlichen Oefen der gleiche Maassstab (1 : 150) gewählt worden ist.

Die Art des Inhalts verbietet natürlich ein näheres Eingehen an dieser Stelle.

Wir zweifeln nicht, dass bei der Schwierigkeit, solche Zusammenstellungen zu beschaffen, jeder für die Sache interessierte Techniker dem Verfasser den gebührenden Dank zollen wird, den der Verlag sich gleichfalls durch die Herausgabe des Sonderheftes verdient hat. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Karlsruhe. Der Professor der technischen Chemie Dr. P. Eitner ist an Stelle von Prof. Dr. H. Bunte zum Leiter der grossherzoglichen chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt ernannt worden. An Stelle Eitners tritt Dr. E. Arnold als etatsmässiger Chemiker und Laboratoriumsvorstand (?).

Washington. Der hervorragende Physiker Prof. Dr. S. P. Langley starb im Alter von 72 Jahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 23. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1058. Pohl, Franz, Dr. ing., Assistent am Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Dresden; durch F. Foerster.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1111. Spitalsky, Eugen, Heidelberg, Schiffgasse 4.

Nr. 1112. Lee, Harry, Dipl.-Ing., Dresden-A., Stephanienstrasse 6.

„ 1113. Beyer, Arthur, Dipl-Ing., Dresden-A., Lindenau-Strasse 21.

Adressenänderungen.

Nr. 409. Küster, jetzt: Charlottenburg, Leibniz-Strasse 85, III.

„ 414. Met. Gesellschaft, jetzt: Frankfurt a. M., Bockenheimer Anlage 45.

„ 599. Pauli, jetzt: Civil-Ingenieur.

„ 867. Hahn, jetzt: Nieder-Schönweide bei Berlin, Chemische Fabrik Kunheim & Co.

„ 931. Lichtenstein, jetzt: Königinhof a. Elbe, Bahnhofstrasse 352.

„ 1009. Lepsius, jetzt: Griesheim a. M.

„ 1020. Gaertner, jetzt: Dipl.-Ing., Dortmund, Rosenthal 21.

„ 1945. Kramers, jetzt: Amsterdam, Johan Verhulststraat Nr. 85.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 16. März 1906. Nr. 11. (S. 197—228.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DER MOLYBDÄNSÄURE IN SAURER LÖSUNG.

Von *A. Chilesotti.*

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium des „Ro. Museo Industriale Italiano di Torino".)

III. Teil.

Untersuchungen über das kathodische Potential während der Reduktion von salzsauren Molybdänsäure-Lösungen.

Die wichtigen Beziehungen zwischen dem Kathodenpotential und den Reduktionsvorgängen, welche besonders durch die Arbeiten von Haber, Russ, Müller, Tafel u. s. w. hervorgehoben wurden[1]), haben mich zu der Hoffnung veranlasst, auch die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Erscheinungen durch die Bestimmung des an der Kathode herrschenden Potentials besser aufklären zu können.

Der von mir bei diesen Versuchen benutzte Apparat war der Anordnung nach sehr ähnlich mit demjenigen, welcher von Müller und Weber[2]) bei dem Studium der Nitratreduktion beschrieben wurde.

In einem cylindrischen Glasgefäss von 7,5 cm Höhe und 8,3 cm Durchmesser wurden etwa 100 ccm Lösung reduziert. Eine cylindrische Tonzelle, die als Anodenraum diente, ein Rührer, die Kathode und ein Thermometer tauchten in die Kathodenlösung und waren durch den Korkpfropfen, der das Glasgefäss verschloss, geführt. Zwei senkrecht gebogene Glasröhren dienten zum Durchleiten eines H_2-Stromes durch die Kathodenflüssigkeit.

Die Messung des Kathodenpotentials wurde nach der Fuchsschen Methode ausgeführt, und zwar nach den Angaben von Tafel[3]). Ein Glasrohr von etwa 5,5 mm Durchmesser wurde an seinem unteren Ende so ausgezogen, dass eine schräg gebogene Kapillarspitze gebildet wurde; an das obere Ende wurde ein kurzes Stück eines weiteren Glasrohres angeschmolzen. Das so erhaltene Heberrohr endete in einer nicht so engen Kapillare, wie bei der Versuchsanordnung von Luggin-Haber[4]), da im vorliegenden Falle die Kathodenlösung aus einer sehr gut leitenden Flüssigkeit bestand und deshalb, wie von Tafel hervorgehoben wurde, die Fehler, die durch die Flüssigkeitsschicht, welche zwischen der Kathode und der Kapillare liegt, verursacht werden, unbeträchtlich sind. Das Heberrohr, welches die aktive Oberfläche der Kathode mit der Kapillarspitze berührte, war in der Weise an dem Pfropfen befestigt, dass seine Spitze auf der Kathodenoberfläche bewegt werden konnte. Ein zweifach durchbohrter Gummistopfen schloss das weitere, obere Rohr des Hebers und trug zwei Glasröhren, deren eine zum Einblasen in das Heberrohr diente, die andere die Verbindung mit einem mit 1 n. KCl gefülltem Glaszylinder und dadurch mit der Normal-Kalomelelektrode vermittelte. Das Kapillarrohr war mit Salzsäure derselben Konzentration, wie die der Kathodenlösung, und die andere Röhre, welche die Kathodenlösung mit der Normalelektrode in Verbindung setzte, war mit 1 n. KCl-Lösung gefüllt. Es wurde für eine gute Isolation gesorgt. Nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode wurde die EMK der Kette:

Kathode | Kathodenlösung | KCl | KCl 1 n. $HgCl$ | Hg

während des Stromdurchganges gemessen und aus diesem Wert der absolute Potentialabfall π Kathode | Kathodenlösung berechnet, ohne Berücksichtigung der Potentialsprünge zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten und unter Annahme, dass der Potentialsprung der Kalomel-Normalelektrode —0,560 Volt ist.

Diese Anordnung gibt vielleicht für das an der Kathode herrschende Potential nicht absolut genaue Werte, doch konnte ich mich vielfach durch Wiederholung desselben Versuches überzeugen, dass die Fehler noch innerhalb der hier nötigen Genauigkeitsgrenze lagen. Anderseits war hier nicht die Kenntnis des absoluten Wertes des Potentials, sondern diejenige der Aenderungen derselben während der Reduktion, welche die grösste Wichtigkeit hatte. Die Versuche wurden bis zur vollständigen Reduktion der Molybdänlösung fortgeführt, und da jede Reduktion ohne Unterbrechung durchgeführt wurde (also nicht länger als einen Tag dauern sollte), so wurde, wenn man mit kleiner Stromstärke (0,1 Amp.) arbeitete, gleichzeitig die Kathodenlösung mit einer Hilfselektrode aus Platin elektrolysiert, um die Reduktion zu beschleunigen. In diesem Falle war die Hilfskathode und diejenige, an der das Potential gemessen wurde, in zwei unabhängige Stromkreise eingeschaltet. Da aber das Potential

1) Eine anschauliche Darlegung des Gegenstandes findet man in Foersters Handbuch: Elektrochemie wässeriger Lösungen, 298 ff.

2) Z. f. Elektroch. 9, 957 (1903).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 941 (1905).

4) Ebenda 32, 208 (1900).

Versuch 34.

3,5 % MoO_3 in HCl 4 n. $J = 0,100$ Amp. $D_K = 0,008$ Amp/qcm,

$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt
—	— 0,405	2,7	— 0,245	5,75	+ 0,133	9,8	— 0,060	15	+ 0,193
0,9	— 0,395	3,8	— 0,034	5,90	+ 0,095	11,9	— 0,080	—	—
1,6	— 0,260	4,95	+ 0,079	8,8	— 0,064	14,6	— 0,082	—	—

Versuch 35.

3,5 % MoO_3 in HCl 4 n. $J = 0,050$ Amp. $D_K = 0,016$ Amp/qcm.

$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt
0,3	— 0,396	3,5	— 0,239	9,30	+ 0,094	14,4	+ 0,113	16,2	+ 0,208
1,5	— 0,277	6,55	+ 0,128	10,7	+ 0,094	14,7	+ 0,189	16,0	+ 0,206
3,0	— 0,248	7,90	+ 0,113	12,6	+ 0,099	15,5	+ 0,198	—	—

Versuch 36.

3,5 % MoO_3 in HCl 4 n. $J = 0,500$ Amp. $D_K = 0,042$ Amp/qcm.

$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubik-centimetern	π in Volt
0,85	— 0,162	2,25	+ 0,072	4,80	+ 0,226	9,45	+ 0,247	13,2	+ 0,299
1,15	— 0,060	3,05	+ 0,148	6,1	+ 0,224	11,4	+ 0,270	13,4	+ 0,315
1,90	+ 0,022	3,60	+ 0,192	7,0	+ 0,226	12,4	+ 0,287	13,6	+ 0,323

dieser Kathode durch den Strom des Hilfsstromkreises beeinflusst war, so war während der Messung, die bis zum Erreichen von konstanten Werten dauerte, dieser Stromkreis geöffnet. Vor jeder Messung wurde in den Kapillarheber eingeblasen, um die eventuell in das Kapillar eingedrungenen Wasserstoffbläschen zu entfernen oder um eine mögliche Verstopfung des Kapillars zu beseitigen.

Die Kathodenlösungen enthielten stets etwa 3,5 % MoO_3 in 4 oder 10 n. HCl. Bei jeder der Bestimmungen des Kathodenpotentials, welche in bestimmten Zeitintervallen erfolgten, wurde eine Probe der Kathodenlösung herausgenommen und mit $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganat titriert. Mit Hilfe dieser so erhaltenen Werte wurden auch für diese Versuche die Kurven — Kathodenpotential π — Reduktionszustand der Lösung dargestellt, die in folgenden Versuchen wiedergegeben sind. Während des ganzen Versuches war die polarisierende Stromstärke durch Regulierwiderstände konstant gehalten und mit einem Präzisions-Milliampèremeter von Siemens & Halske gemessen. Der Rührer war während der ganzen Reduktion mit Hilfe eines Elektromotors in kräftige Bewegung gesetzt. Die Kathoden, deren Potential gemessen werden sollte, bestanden aus viereckigen Blechen von 2,5 cm Höhe und 5 cm Breite, deren Rückseite und Ränder mit einer Gummischicht überzogen waren. Die Quecksilberkathode bestand aus einer etwa 2 cm dicken Schicht von Quecksilber, welche die oben angegebene Oberfläche hatte und auf dem Boden eines geeigneten Gefässes lag.

Versuche mit Kathoden aus glattem Platin.

Diese Kathoden wurden vor jedem Versuche nacheinander mit HNO_3, schwefelsaurer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und reinem Wasser gekocht und dann ausgeglüht. Bei Versuch 35 wurde eine kreisförmige Elektrode von 2 cm Durchmesser angewendet. Zweck der Versuche 34, 35 und 36, bei denen eine 3,5 prozentige MoO_3-Lösung in $^4/_1$ n. HCl reduziert wurde, war die Bestimmung des Einflusses der Stromdichte auf das Potential der Platinkathode. Der Versuch 36 und die weiteren Reduktionen, die mit 0,5 Amp. Stromstärke ausgeführt wurden, sind mit den Stromausbeuteversuchen des ersten Kapitels vergleichbar. Der Durchschnittspunkt der Kurve mit der punktierten Geraden entspricht der berechneten vollständigen Umwandlung des Molybdäns in die durch die römischen Ziffern bezeichnete Oxydationsstufe.

Bei den Versuchen 34 und 35 wächst zuerst das kathodische Potential unregelmässig, dann aber steigt dasselbe sehr rasch an und erreicht in beiden Fällen fast denselben maximalen Wert von etwa + 0,130 Volt. Obwohl hier die Potentialwerte viel höher liegen, erinnern diese Kurven doch an den im vorigen Kapitel beobachteten Verlauf des Reduktionspotentials. Der plötzliche

Anstieg entspricht auch in diesem Falle der Umwandlung der Molybdänsäure in die fünfwertige Verbindung, nur das Maximum wird etwas später erreicht. Im weiteren Verlauf tritt aber ein erheblicher Unterschied zwischen den Kurven 34 und 35 (Fig. 74) auf. Während der an der ruhenden Platinelektrode gemessene Potentialsprung Pt/Mo-Lösung nach der Umwandlung in die fünfwertige Verbindung fast konstant bleibt oder nur sehr langsam ansteigt, wird hier das Kathodenpotential herabgedrückt, und zwar sehr stark im Versuch 34, weniger deutlich im Versuch 35, wahrscheinlich deshalb, weil in diesem zweiten Falle die höhere Stromdichte eine stärkere Wasserstoffpolarisation bedingt, die dem Abfall des Potentials entgegen wirkt. In der Tat, bei Anwendung von noch grösserer Stromstärke (Versuch 36), wobei die Wasserstoffentwicklung sicher sehr gross ist (da die Reduktion unter denselben Bedingungen des Versuchs 19, S. 158 ausgeführt wurde) sinkt das Kathodenpotential nach der Bildung der fünfwertigen Verbindung nicht mehr, sondern dasselbe steigt viel langsamer an als in der ersten Periode der Reduktion.

Um die Beziehung zwischen dem Kathodenpotential und dem eigentlichen Reduktionsvorgange besser hervorheben zu können, muss man also die Kurve 34 betrachten, weil bei dieser Reduktion, die mit der geringsten Stromdichte ausgeführt wurde, auch die Wasserstoffentwicklung Null oder sehr gering sein musste. Deshalb ist auf diese Reduktion die von Haber und Russ [1]) festgestellte Formel anwendbar, unter Annahme, dass die Reduktion durch Einwirkung des entladenen Wasserstoffes vor sich geht, was schon früher als sehr wahrscheinlich gemacht wurde.

Der Ausdruck, welcher die Beziehung zwischen dem Kathodenpotential E, der Stromstärke J und die Konzentration des Depolarisators C_m darstellt, lautet:

$$E = x \cdot \frac{RT}{nF} \ln \cdot \frac{J}{x_\alpha (K)^n C_m},$$

wo x eine empirisch von der Natur und dem Zustande der Kathode abhängende Grösse ist, die, wenn > 1 das Vorhandensein einer Hemmung des Reduktionsvorganges andeutet und n die Wertigkeit der Reaktion ist, RT und F die übliche Bedeutung haben, x_α die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und K eine Konstante darstellt, welche die Beziehung zwischen Konzentration und Umwandlungstension des Depolarisators bestimmt. In unserem Falle ist aber die Stromstärke während des ganzen Versuches konstant, die Formel geht nun in

$$E = x \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{x_\alpha (K_1)^n C_m}$$

über, wenn

$$(K_1)^n = \left(\frac{K^n}{J}\right)$$

ist, d. h. wenn x und x_α während der Reduktion sich konstant halten, hängt E nur von der Konzentration des Depolarisators C_m ab und muss deshalb fortwährend ansteigen, da C_m kleiner wird.

Wir müssen aber die Reduktion in zwei hintereinander verlaufende Vorgänge zerlegen. In der ersten Periode, bei welcher die Molybdänsäure zu MoX_5 reduziert wird, nimmt das

Fig. 74.

Potential unregelmässig zu, wenn aber die leichter reduzierbare Molybdänsäure verschwunden ist, zeigt die Kurve eine Richtungsänderung, da die Umwandlung der fünfwertigen in die dreiwertige Verbindung, ein viel höheres Potential erfordert. In der obigen Formel nehmen dann also x_α und K_1 einen anderen, der neuen Reaktion entsprechenden Wert an; auch X kann eine Aenderung erfahren, da auch dieser Faktor, wie es von Russ und anderen gezeigt wurde, von der Natur des Depolarisators abhängen kann. Während der ganzen Reduktion des MoX_5 dürften aber beim normalen Elektrolysengang die genannten Grössen konstant bleiben, und deshalb sollte man auch eine Zunahme des Kathodenpotentialwertes erwarten. Man beobachtet dagegen eine Potentialherabdrückung, und muss folglich geschlossen werden, dass entweder x während des Reduktionsverlaufes kleiner oder

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 257 (1904).

x_a grösser wird, oder dass die beiden Grössen gleichzeitig in diesem Sinne sich ändern, was schon in anderen Fällen von Russ beobachtet wurde. Eine Abnahme des Faktors x würde bedeuten, dass die Kathode während der Reduktion eine Aenderung erfährt, die eine Verkleinerung der hemmenden Wirkung bewirkt. Diese Erscheinung, wie es schon erwähnt wurde, kann z. B. durch das Verschwinden eines zuerst gebildeten Diaphragmas aus Molybdänoxyd, oder durch Abscheidung einer Schicht von metallischem Molybdän, welche die Platin- in eine Molybdänkathode umwandelt, verursacht werden. Die Annahme der Abscheidung von Molybdän ist dadurch sehr wahrscheinlich gemacht worden, dass die Kathode nach der Reduktion mit einem schwarzen, pulverigen Niederschlag, dessen

Fig. 75.

Lösung die Reaktionen des Molybdäns aufwies, überzogen war. Diese Aenderung der Kathodenoberfläche kann auch die Grösse x_a beeinflussen, da der Niederschlag auf die Reduktion eine Kontaktwirkung ausüben kann. Es ist doch merkwürdig, dass das Kathodenpotential immer tiefer wird bis zum Verbrauch des gelösten Teils des Depolarisators, was darauf hinzudeuten scheint, dass während der Reduktion x immer kleiner und x_a immer grösser wird, und dass diese Aenderungen so gross sind, dass der Einfluss die Verarmung des Depolarisators überwindet. Dies wäre aber schwer zu erklären, wenn die Erscheinung nur von der Abscheidung dieses fremden Metalles auf der Kathode verursacht würde, da in diesem Falle nach der Ueberziehung die Kathode ein normales Verhalten aufweisen müsste.

Die Erklärung der fortschreitenden Herabdrückung des Kathodenpotentials ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass die kleinen, aber immer steigenden Mengen der sich bildenden MoX_2-Verbindung, deren Vorhandensein in dem vorigen Kapitel als sehr wahrscheinlich gemacht wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit immer stärker beschleunigen.

Diese Hypothese würde eine Bestätigung in der bekannten Tatsache finden, dass der Zusatz von kleinen Mengen anderer ähnlicher Salze, wie $SnCl_2$, $PbCl_2$, $CuCl_2$ u. s. w. im allgemeinen die elektrolytische Reduktion beschleunigen und dass auch in unserem speziellen Falle, wie früher gezeigt wurde, die Reduktion durch $SnCl_2$ oder $PbCl_2$ begünstigt wird.

Der dritte Knickpunkt der Kurven 34 und 35 entspricht dem Verschwinden des Depolarisators und der Entwicklung des Wasserstoffs. Auch bei Anwendung von grösserer Stromstärke, wie bei den im ersten Teil ausgeführten Elektrolysen, wie die auf S. 199 stehende Kurve 36 zeigt, steigt rasch das Potential bis zur vollständigen Umwandlung der Molybdänsäure in die fünfwertige Verbindung, von diesem Punkte an biegt die Kurve sich langsam nach oben, was dafür spricht, dass auch in diesem Falle derselbe Vorgang wie bei dem Versuch 34 stattfindet, nur wird durch die höhere Stromdichte eine stärkere Wasserstoffentwicklung hervorgerufen, welche den Reduktionsvorgang verwickelt. Diese Verhältnisse sind leicht ersichtlich aus der entsprechenden Stromausbeutekurve 19 der Fig. 51 S. 159. Der Periode, wo das Potential fast konstant bleibt, entspricht auch die Konstanz der Stromausbeute, dann nimmt aber die Gasentwicklung immer zu. Man sieht also, dass auch in diesem Falle die Aenderung des Kathodenpotentials über den Gang der Reduktion Auskunft gibt und dass der Einfluss der Zunahme der Stromdichte in der Erhöhung des Potentials Ausdruck findet.

Wir wollen nun den Verlauf des Kathodenpotentials bei der Reduktion von Molybdänsäure in $^{10}/_1$ n. Salzsäure mit einer Kathode aus glattem Platin betrachten. Der Versuch 37, bei dem 0,1 Amp. Stromstärke zur Anwendung kam, wie im Versuch 34, zeigt, dass auch hier nach dem anfänglichen raschen Ansteigen der Kurve Fig. 75 eine Phase eintritt, bei der das kathodische Potential, obwohl die Konzentration des Depolarisators kleiner wird, abnimmt — es wird aber nicht so stark herabgedrückt wie in der Lösung von $^4/_1$ n. HCl. Es sei auch bemerkt, dass die Kurve am Anfang der Reduktion nicht so rasch steigt wie bei den vorigen Versuchen. Der erste Knickpunkt der Kurve 37 tritt später ein als in den vorigen Versuchen, so dass in diesem Falle dieser Punkt der Bildung des MoX_5 nicht entspricht. Diese Erscheinungen können leicht erklärt werden, wenn man annimmt, dass die zweite Phase der Kurve durch die Abscheidung des Molybdäns verursacht ist. In den stark

Versuch 37.

MoO_3 in 10 n. HCl. $J = 0{,}100$ Amp. $D_K = 0{,}008$ Amp/qcm.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0,6	− 0,342	4,1	− 0,148	6,3	+ 0,042	9,2	+ 0,016	12,8	+ 0,022
1,7	− 0,301	5,6	− 0,086	7,1 ?	+ 0,026	10,5	+ 0,012	13,1	+ 0,025
3,0	− 0,103	6,1	+ 0,020	7,8	+ 0,022	11,4	+ 0,002	13,7	+ 0,060
				8,7	+ 0,024	12,4	+ 0,001	13,8	+ 0,086

Versuch 38.

MoO_3 in 10 n. HCl. $J = 0{,}500$ Amp. $D_K = 0{,}012$ Amp/qcm.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0,6	− 0,177	3,2	− 0,054	7,9	+ 0,149	9,8 ?	+ 0,162	13,4	+ 0,235
0,7	− 0,127	4,2	− 0,022	8,7	+ 0,166	10,6	+ 0,182	13,6	+ 0,225
0,9	− 0,081	4,8	+ 0,037	9,0	+ 0,165	11,6	+ 0,195		
2,6	− 0,069	6,3	+ 0,086	9,9	+ 0,154	13,0	+ 0,250		

salzsauren Lösungen erfolgt leichter die Wasserstoffentwicklung und dieser Vorgang verzögert die Abscheidung des Molybdäns, die später und in geringer Menge erfolgt, so dass bei der grösseren Säurekonzentration die Aenderung des Kathodenzustandes nicht so stark gegen die Konzentrationsabnahme des Depolarisators einwirken kann. Bei der Kurve 38 liegt das Kathodenpotential höher als im Versuche 37, da im ersten Falle eine grössere Stromstärke (0,5 Amp.) angewandt wurde, nicht so hoch aber wie in Versuch 36.

Auch die Stromausbeutekurve 14 (S. 157) zeigt, wie die Potentialkurve, einen viel regelmässigeren Verlauf als in den entsprechenden, mit verdünnterer Säure ausgeführten Versuchen. Das Vorhandensein von komplexen beständigeren Verbindungen in den konzentrierteren HCl-Lösungen kann ebenfalls den Reduktionsvorgang stark beeinflussen, und muss auch als eine Ursache des beobachteten Unterschiedes betrachtet werden. Der Hauptgrund dieses verschiedenen Verhaltens liegt aber wahrscheinlich in der grösseren Wasserstoffionenkonzentration, infolgedessen das Potential $\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]}{[H^{\cdot}]}$, das bei anderen gleichen Umständen von der Wasserstoffkonzentration der Wasserstoffionen $[H^{\cdot}]$ abhängt, nicht so hohen Wert erreichen kann wie in der verdünnteren HCl-Lösung, so dass die vollständige Umwandlung der Elektrode in eine Molybdänelektrode nicht möglich ist. Man kann in der Tat beobachten, dass der zweite Knickpunkt der Kurven 34 und 36 etwa 0,1 Volt höher liegen als die entsprechenden der Kurven 37 und 38. Auch die im Versuch 38 erreichte maximale Spannung entspricht dem von Tafel neuerdings für das blanke Platin unter ähnlichen Bedingungen beobachteten Wasserstoffpolarisationspotential von + 0,236 Volt, weil die Abweichung in den Grenzen der möglichen Fehler liegt. Der entsprechende Wert des Versuches 36 liegt dagegen viel höher, was dafür zu sprechen scheint, dass die Elektrode eine Aenderung erfahren hat. Der Unterschied zwischen

Fig. 76.

den Versuchen in konzentriertem und verdünntem HCl bestätigt auch die Annahme der Beschleunigung der Reaktion durch die MoX_2-Verbindung, da, wie im vorigen Kapitel betont wurde, diese Verbindung in den konzentrierteren HCl-Lösungen nur später und in viel geringerer Menge vorkommt.

Versuch mit Kathode aus platiniertem Platin.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Reduktion an platiniertem Platin, wie Versuch 39 und Fig. 76 zeigen.

Versuch 39.

$3,5\ MoO_3$ in 4 n. HCl. $J = 0,100$. $D_K = 0,008$ Amp/qcm. Kathode aus platiniertem Platin.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0,40	— 0,703	4,5	— 0,375	6,0	— 0,192	7,8	— 0,166	12,6	— 0,150
2,1	— 0,681	4,8	— 0,222	6,3	— 0,167?	8,5	— 0,175	13,6	— 0,141
3,7	— 0,653	5,6	— 0,200	6,8	— 0,1505	11,3	— 0,159	13,8	{— 0,135 — 0,113

Es wurden dieselben Bedingungen des Versuchs 34 gewählt, und deshalb sind die beiden Versuche miteinander vergleichbar. Der Austausch des glatten mit dem platinierten Platin bewirkt eine sehr starke Herabdrückung des Potentials während der ganzen Elektrolyse.

Zwischen den Anfangswerten der beiden Versuche beobachtet man einen Unterschied von etwa 0,3 Volt. Auch im Falle des platinierten Platins steigt die Kurve sehr rasch an, während die Molybdänsäure in MoX_5 übergeht.

Der Knick der Kurve nach diesem Anstieg liegt aber am platinierten Platin bei etwa — 0,225 Volt, während am glatten Platin das viel höhere Potential von + 0,13 Volt erreicht wird. Der Grund dieses Unterschiedes liegt natürlich darin, dass am platinierten Platin schon bei — 0,23 Volt die maximale Wasserstoffpolarisation erreicht wird. Deshalb besteht, wie wir beim Versuche 16, S. 158 beobachtet haben, nach der Umwandlung der Molybdänsäure in MoX_5, die Stromarbeit an der platinierten Platinkathode fast ausschliesslich in der Wasserstoffentwicklung, da das erreichte Potential nicht hoch genug ist, um die Reduktion des MoX_5 zu bewirken. Bei dem Versuche 39 wurde aber die Reduktion mit der Hilfselektrode aus glattem Platin vervollständigt, so dass das Kurvenstück, das zwischen — 0,225 und — 0,12 Volt verläuft nicht als Potential der Kathode, an der die Reduktion erfolgt, sondern als Potentialsprung der reduzierten Lösung gegen die Wasserstoffelektrode anzusehen ist. In der Tat, der maximale Wert entspricht demjenigen der Fig. 57, Versuch 32 der vorigen Abteilung, welche die Aenderungen des Potentialsprunges an der ruhenden *Pt*-Elektrode angibt. Hier steigt das Potential sofort viel höher, weil die Kathode gleichzeitig polarisiert ist.

Sehr merkwürdig ist die Tatsache, dass die Reduktion der Molybdänsäure zu MoX_5 viel besser, mit vollständiger Stromausnutzung, am platinierten Platin erfolgt als am glatten Platin, obwohl an dem letzten, unter sonst gleichen Umständen, das Potential etwa 0,3 Volt höher liegt.

Auch Müller und Weber haben eine ähnliche Erscheinung bei der Reduktion des Nitrates beobachtet[1]). Sie fanden, dass am platinierten Platin das Nitrit stärker depolarisiert wie am glatten Platin, da bei derselben Stromstärke und unter gleichen anderen Umständen die Kurve des Kathodenpotentials viel tiefer liegt als am glatten Platin.

Die Tatsache, dass am platinierten Platin die Reduktion der Molybdänsäure zu MoX_5 bei einem viel tieferen Potential als am glatten Platin erfolgt, findet seinen Grund darin, dass das platinierte Platin katalytisch die Reduktion beschleunigt, wie ich schon gezeigt habe. Nach Müller und Weber werden diese Erscheinungen in der Form ausgedrückt, dass am platinierten Platin der Reaktionswiderstand kleiner wird. Da, wenn $J = K \frac{K_p}{R_{w_1}}$ ist, bei konstanter Stromstärke J geht diese Formel in die $K_p = K_1 R_w$, wo K_p das der chemischen Kraft proportionale Kathodenpotential, K_1 eine Konstante und R_w den Reaktionswiderstand bezeichnen. Wenn nun an einer Elektrode derselbe Reduktionsvorgang bei einem negativeren Potential als an einer anderen vor sich geht, so muss für die erstgenannte Elektrode $R_{w_1} <$ als R_{w_2} sein, wenn mit R_{w_2} der Reaktionswiderstand der zweiten Elektrode bezeichnet wird.

Nach der erwähnten Auffassungsweise von Haber und Russ[1]) dagegen kann man sagen, dass an der glatten Platinelektrode die Hemmung der Reaktion (x) grösser ist als am platinierten Platin und ausserdem, dass die Reaktionsbeschleunigung ($x\alpha$) an diesem letzteren stärker ist. Dieser letztere Ausdruck scheint auch mit den beobachteten Tatsachen im Einklange zu stehen. In diesem Falle, wo die chemischen Wirkungen und der Einfluss der Höhe des Potentials ausgeschlossen werden, tritt viel deutlicher als in anderen Fällen die schon so ausdrücklich von Tafel hervorgehobene, rein katalytische Wirkung der Kathode vor. Anderseits in der zweiten Periode der Reduktion kommt der Einfluss der Höhe des Kathodenpotentials, d. h. der Ueberspannung zum Ausdruck, da während dieser Periode am glatten Platin die Stromausbeute viel höher als am platinierten Platin ist, weil am glatten Platin ein viel höheres, der Ueberspannung entsprechendes Potential erreichbar ist. In diesem Falle überwiegt also der Einfluss

1) Z. f. Elektroch. 9, 955 (1903), Fig. 169 und 168.

1) l. c.

Versuch 40.

MoO_3 in 4 n. HCl. $J = 0,100$ Amp. $D_K = 0,008$ Amp/qcm. Zinnkathode.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0	+ 0,050	4	+ 0,040	7,1	+ 0,039	12,2	+ 0,047	16,4	+ 0,044
3	+ 0,048	6	+ 0,045	9,7	+ 0,044	14,6	+ 0,046	19,4	+ 0,043
									+ 0,186

Versuch 41.

MoO_3 in 4 n. HCl. $J = 0,5$ Amp. $D_K = 0,042$ Amp/qcm. Zinnkathode.

t' in Minuten	π in Volt	t' in Minuten	π in Volt	t' in Minuten	π in Volt	t' in Minuten	π in Volt	t' in Minuten	π in Volt	t' in Minuten	π in Volt
2	+ 0,072	45	+ 0,073	—	—	170	+ 0,056	220	+ 0,066	300	+ 0,081
5	+ 0,070	70	+ 0,072	120	+ 0,062	180	+ 0,059	260	+ 0,072	330	+ 0,086
15	+ 0,074	85	+ 0,068	145	+ 0,064	195	+ 0,064	280	+ 0,077	350	+ 0,095
										390	+ 0,152
									$KMnO_4$ in Kubikcentimetern		
									15,00	415	+ 0,185
									15,00	420	+ 0,191

von K_p, d. h. die chemische Kraft. Die katalytische Beschleunigung ist nicht im stande, der fehlenden chemischen Kraft das Gleichgewicht zu halten. Dasselbe geschieht auch bei der Reduktion des Nitrates am platinierten Platin, wobei nach einiger Zeit ein plötzlicher Anstieg des Potentials stattfindet und eine grosse Wasserstoffentwicklung auftritt, wie die Stromausbeutekurve 16 (S. 159) in unserem Falle zeigte[1]).

Fig. 77.

gebrauchten Platinkathoden hatte, eingeführt. Bei dem Versuche 40 wurde ebenfalls die Reduktion titrimetrisch verfolgt, auf diese Weise aber konnte man die Reduktionsstufe des Molybdäns nicht direkt ableiten, da das Permanganat auch von dem vorhandenen Zinnchlorür verbraucht wurde (Fig. 77).

Der Verlauf der Kurve 40 wird aber von diesem Fehler nicht stark beeinflusst, da dieselbe von allem Anfang bis zum Schluss der Reduktion geradlinig und parallel zu der Abscissenachse verläuft, was uns lehrt, dass das Kathodenpotential unabhängig von dem Reduktionsgrad des Molybdäns und von der Konzentration des Depolarisators ist. Im Diagramm des Versuches 41 (Fig. 78) wurden auf der Abscissenachse die Zeitintervallen in Minuten,

Fig. 78.

welche zwischen der Potentialbestimmung und dem Beginne der Elektrolyse liegen, aufgetragen.

Diese Kurve ist aber mit den anderen vergleichbar, da man aus der entsprechenden Stromausbeute-Kurve 18, S. 159 sieht, dass während des grössten Teils der Reduktion die Stromausbeute 100 % ist, so dass die Dauer der Reduktion dem Reduktionsstadium proportional ist.

Versuche mit Kathoden aus Zinn und Blei.

Andere Schlussfolgerungen können wir aus den Versuchen 40 und 41 ziehen. In diesen Fällen wurde die Reduktion der Molybdänlösung in 4/1 n. Salzsäure an einer Zinnelektrode, die dieselbe Oberfläche und Form wie die vorher

[1]) Müller und Weber, l. c.

Versuch 42.

3,5 % MoO_3 in 4 n. HCl. $J = 0,5$ Amp. $D_K = 0,042$ Amp/qcm. Bleikathode.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0	+ 0,069	2,2	+ 0,088	5,6	+ 0,096	11,6	+ 0,123	15,6	+ 0,251
1,0	+ 0,067	4,0	+ 0,090	7,1	+ 0,096	14,4	+ 0,187	15,4	+ 0,247
1,4	+ 0,080	4,6	+ 0,094	8,9	+ 0,099	14,8	+ 0,266		

Anderseits ist auch bei dem Versuch 41 die Lage des Kathodenpotentials bis zum fast vollständigen Verbrauch des Depolarisators konsant und von der Konzentration des letzteren unabhängig. Nur gegen Ende des Versuches steigt das Potential allmählich, weil die Abscheidung des gelösten Zinns und die Wasserstoffentwicklung bei der grösseren Stromdichte gegen Ende der Reduktion stattfinden, infolge der durch die grössere Stromdichte verursachten Verarmungserscheinungen.

Auch bei den Versuchen 42 und 43 (Fig. 79), wo eine Bleikathode angewandt wurde, zeigt das

Fig. 79.

Kathodenpotential fast denselben Verlauf wie an der Zinnkathode, wie aus der vorstehenden Fig. 79 hervorgeht.

Versuch 43.

3,5 % MoO_3 in 4 n. HCl. $J = 0,100$ Amp. $D_K = 0,008$ Amp/qcm. Bleikathode.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0,4	+ 0,043	5,4	+ 0,074	10,5	+ 0,101	14,7	+ 0,251
2,5	+ 0,055	6,6	+ 0,082	12,7	+ 0,111	15	+ 0,236
3,7	+ 0,062	8,6	+ 0,088	13,9	+ 0,199	15	+ 0,251

Es sei zuerst erwähnt, dass das eigentümliche elektromotorische Verhalten der Zinn- und Bleikathode seinen Ausdruck in deutlicher Weise in den Stromausbeutekurven 17 und 18 findet, welche sich ebenfalls von allen übrigen Kurven derselben Fig. 51, S. 159 unterscheiden. Der Phase der Reduktion, bei welcher das Kathodenpotential fast konstant bleibt, entspricht eine vollständige Ausnutzung der Stromarbeit für die Reduktion.

Es wurde auch hervorgehoben, dass dieses eigentümliche Verhalten mit der Anwesenheit der Salze der Metalle, aus denen die erwähnten Kathoden bestehen, eng verknüpft ist, weil diese Kathoden, in solchen Lösungen, in welchen sie nicht angreifbar sind, sich ähnlich verhalten wie das glatte Platin.

Anderseits haben wir schon gesehen, dass die Molybdänsäure in salzsaurer Lösung rein chemisch durch Zinn und Blei zu Molybdäntrichlorid reduziert werden kann. Und dass dieser Vorgang auch während der Elektrolyse durch Einwirkung der Kathode vor sich gehen kann, wird auch dadurch gezeigt, dass die Lösung während der ersten Periode der Reduktion an Zinn reicher wird, indem die Kathode aufgelöst wird, wie der folgende Versuch lehrt (siehe untenstehende Tabelle).

Es wurde ausserdem beobachtet, dass das Potential während der Reduktion sich unabhängig von der Konzentration des Depolarisators fast konstant hält, und dass die Lage des Potentials am Anfang der Reduktion viel höher ist als an den *Pt*- oder *Hg*-Kathoden, obwohl kein Wasserstoff sich entwickelt. Die Lage des Potentials wird also durch die Konzentration der Metallionen und den Lösungsdruck des Metalls bestimmt, und die Möglichkeit der Einstellung eines so hohen Potentials ohne Wasserstoffentwicklung liegt in der starken Ueberspannung, welche der Wasserstoff an diesen Metallen zeigt.

Eine gewisse Bedeutung kommt der weiteren Tatsache zu, dass das Kathodenpotential durch Unterbrechung des Stromes während der Reduktion keine Verschiebung erfährt, was dafür zu sprechen scheint, dass der Depolarisator nicht fähig ist, den durch den Strom angelagerten Wasserstoff zu verbrauchen. Dieselbe Erscheinun konnte man auch beobachten, indem die

Kathodenlösung 3,5 % MoO_3 in 4 n. HCl. Zinnkathode (3×5 qcm. Stromstärke 1,00 Amp.

nach Minuten	5	15	25	40	60	
Gewichtsverlust der Kathode in Gramm	0,055	0,11	0,16	0,145	0,095	Das Zinn scheidet sich teils kristallinisch, teils schwammig, so dass die Kathode nicht mehr genau gewogen werden kann.

Zusammensetzung der Kathodenlösung		1 1 n. $SnCl_2$ in 4 n. HCl	2 1/2 n. $SnCl_2$ in 4 n. HCl	3 1/8 n. $SnCl_2$ in 4 n. HCl	4 1/8 n. $SnCl_2$ in 4 n. HCl + MoO_3	5 1/2 n. $SnCl_2$ in 4 n. HCl + MoO_3
π = Zinnkathode/Lösung in Volt	ohne Strom	+ 0,050	+ 0,061	+ 0,082	+ 0,059	+ 0,059
desgl.	0,1 Amp. Stromstärke	—	+ 0,061	+ 0,092	+ 0,062	+ 0,060
desgl.	0,5 Amp.	+ 0,049	+ 0,080	—	+ 0,084	+ 0,075

Zinnelektrode in eine Molybdänlösung getaucht wurde und nach Messung des Potentials der Strom eingeschaltet wurde; das Potential wird dadurch nur unbedeutend geändert, wenn die Stromdichte nicht zu gross ist, was aus den Versuchen 4 und 5 obenstehender Tabelle hervorgeht. Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen ausserdem den Einfluss des Zusatzes von Molybdänsäure, zu Lösungen, die $SnCl_2$ in HCl enthalten, auf das Potential einer Zinnelektrode (siehe obenstehende Tabelle).

Beim Vergleich der Versuche 2 und 5 sieht man, dass bei der Reduktion der Molybdänsäure dasselbe Kathodenpotential herrscht wie bei der Abscheidung des Zinns.

Wir sehen aus diesen Ergebnissen, dass bei genügend hoher Konzentration des $SnCl_2$ und bei nicht zu grosser Stromdichte der Stromdurchgang nur die Abscheidung des Zinns bewirkt bei demselben Potential der ruhenden Elektrode (Versuch 1 und 2). Wenn die Stromdichte zu gross wird, tritt aber eine Potentialerhöhung infolge der Verarmung an Sn-Ionen ein. Beim Zusatz von MoO_3 zu einer Lösung von $1/8$ n. $SnCl_2$ in 4 n. HCl wird das an der ruhenden Elektrode gemessene Potential um etwa 0,02 Volt herabgedrückt, was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass die Anwesenheit von MoO_3 eine Zunahme der Konzentration der $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen an den Kathoden bewirkt. Wenn aber die ursprüngliche Konzentration dieser Ionen schon gross genug ist, wird das Potential durch den MoO_3-Zusatz nicht verändert. In beiden Fällen wird das Potential, wie bei Abwesenheit des MoO_3, durch den Stromdurchgang nicht geändert. In den Versuchen 2, 4 und 5 wird ebenfalls gezeigt, dass bei der MoO_3-Lösung, das Potential der Kathode so hoch liegt, dass die Entladung der $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen möglich ist. Es scheint also, dass auch bei der Reduktion die Stromarbeit mindestens teilweise in der Zinnentladung besteht, wenn die Stromdichte nicht zu hoch ist, und man kann annehmen, dass die Reduktion der Molybdänsäure durch die entladenen Zinnionen bewirkt sei. Ist die Geschwindigkeit, mit welcher dieser Reduktionsvorgang erfolgt, grösser als jene der $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen-Abscheidung, so wird das Zinn der Kathode gleichzeitig in Lösung gebracht, was am Anfang der Reduktion stattfindet. Wird dagegen die Abscheidungs-Geschwindigkeit der $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen grösser als dem Verbrauch entspricht, so wird das Zinn gleichzeitig niedergeschlagen, was ebenfalls beobachtet wurde, wenn die Konzentration des Depolarisators sehr klein geworden war. Da das Potential der Kathode positiver ist als das der Wasserstoffentladung (— 0,277), so kann die Möglichkeit einer gleichzeitigen Reduktion durch Wasserstoff von vornherein nicht ausgeschlossen werden. In Anbetracht dessen, dass bei der Elektrolyse mit kleiner Stromdichte, durch Stromunterbrechung das kathodische Potential nicht geändert wird, scheint es aber, dass in diesem Falle die reduzierende Wirkung des an der Kathode angelagerten Wasserstoffes nicht auftritt. Anders kann die Sache vor sich gehen, wenn die angewandte Stromdichte so gross ist, dass an der Kathode eine Verarmung an Metallionen eintritt, wie im Falle des Bleis in HCl und besonders in H_2SO_4, infolge der geringen Löslichkeit der entsprechenden Bleisalze leicht erfolgen kann; alsdann kann die Reduktion auch durch Wasserstoff bewirkt werden, und dieser Vorgang wäre entweder unter Mitwirkung der Kathode, die als Katalysator, wie Tafel meint, wirken würde oder durch die an ihr erreichbare Ueberspannung begünstigt.

In welchem Verhältnis aber die Reduktionsarbeit zwischen den Zinn- und Wasserstoffionen verteilt wird, ist nicht bekannt und hängt von der relativen Geschwindigkeit der beiden Vorgänge ab. Diese Erklärung der katalytischen Wirkung der angreifbaren Kathoden wurde bereits für die Reduktion der Nitrokörper von Löb und Moore[1]) vorgeschlagen. Das sich einstellende Potential π kann nun als Funktion des osmotischen Druckes p der Zinnionen und des Lösungsdruckes P des Zinns nach dem bekannten Ausdruck $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P}{p}$ betrachtet werden, und da das Kathodenpotential sich während der Reduktion konstant hält, muss auch auf die Konstanz des Verhältnisses $\frac{P}{p}$ geschlossen werden. Aus der Tabelle 24 könnte die Erklärung dieser

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 418 (1904).

Tatsache darin gesucht werden, dass die Aenderungen der Konzentrationen der Zinnionen so klein sind, dass sie den Wert $\frac{P}{p}$, bei konstantem P, praktisch nicht beeinflussen. Es könnte aber auch die Hypothese gemacht werden, dass auch der Lösungsdruck des Zinns eine Funktion der Konzentration des Depolarisators ist, und zwar, dass die Tendenz, in Lösung zu gehen, mit der Verarmung des letzteren kleiner wird, so dass diese Aenderung der Abnahme der Konzentration der Zinnionen, welche von der Verkleinerung der Konzentration des Depolarisators und der entsprechenden Auflösungsgeschwindigkeit des Zinns bedingt wird, die Wage hält.

Dem Potential π entspricht auch eine gewisse Wasserstoffkonzentration an der Kathode, welche, als die Konzentration der Metallionen so klein geworden ist, dass das Potential höhere Werte annimmt (gegen Ende der Reaktion) an zu wachsen fängt.

Fig. 80.

Das sich sofort am Anfang der Reduktion einstellende Kathodenpotential macht leicht das Fortfallen des in anderen Fällen beobachteten Sprunges des Potentials, nach der Umwandlung der Molybdänsäure zu MoX_5, verständlich, da bei dem am Zinn und Blei herrschenden Potential vom Anfang an gleichzeitig auch das MoX_5 weiter reduziert werden kann, eine Erscheinung, die bei der Reduktion des Nitrates und der Nitrokörper ihr Analogon findet. Die beobachteten Unterschiede im Verhalten der Zinn- und Bleielektroden sind nur quantitativer Natur, und können wahrscheinlich auf die verschiedene Metallionenkonzentration und chemische Reduktionskraft dieser Elemente zurückgeführt werden. Es sei noch erwähnt, dass auch das $SnCl_2$ im stande ist, die Molybdänsäure zu reduzieren, wie ich mich experimentell überzeugen konnte, so dass die Annahme einer chemischen Wirkung der $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht ausgeschlossen werden kann.

Versuche mit Quecksilberkathode.

Die Quecksilberkathode zeigt ein dem Platin ähnliches Verhalten, wie aus den folgenden Versuchen 44, 45 und 46 (Fig. 80 und 81) hervorgeht:

Die Potentialkurve 44 zeigt eine erste Biegung an derselben Stelle wie in Versuch 2, S. 151 und steigt zuerst langsam, dann plötzlich auf + 0,179 Volt. Es tritt also dieselbe Erscheinung auf, welche bei den Versuchen 34, 35 und 36 beobachtet wurde. Auch in Versuch 45, der unter denselben Umständen des vorigen, aber mit geringerer Stromstärke ausgeführt wurde, hat die Kurve einen ähnlichen Verlauf, und auch in diesem Falle entspricht die plötzliche Zunahme der Umwandlung der Molybdänsäure in die MoX_5-Verbindung, wie die punktierten Geradenstrecken zeigen. Aus den Stromausbeuteversuchen (Versuch 8, S. 153) hat sich in der Tat ergeben, dass die Reduktion schon nach kurzer Elektrolysendauer von starker H_2-Entwicklung begleitet ist. Diese Erscheinung, welche auch am glatten Platin zu beobachten ist, kann durch die Bildung eines Diaphragmas aus einer unlöslichen Verbindung, wie bei der Chromatreduktion, verursacht werden. Und diese Hypothese, welche experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, ist doch durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht worden, dass trotz der erheblichen Ueberspannung des Quecksilbers an diesem letzteren die Reduktion schwieriger erfolgt als am glatten Platin.

Fig. 81.

Die Lage des Kathodenpotentials (— 0,45 bis — 0,39 Volt) zeigt, dass die Quecksilberionen auch am Anfang der Reduktion nicht fähig sind, in nennenswerter Menge in der Lösung zu be-

Versuch 44.

MoO_3 in 4 n. HCl. $J = 0{,}500$ Amp. $D_K = 0{,}042$ Amp/qcm. Quecksilberkathode.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0	— 0,389	3,8	+ 0,179	7,6	+ 0,174	12,2	+ 0,206	13,0	+ 0,228
0.7	— 0,309	5,6	+ 0,178	9,4	+ 0,185	12,6	+ 0,218	13,5	+ 0,239
2	— 0,278	6,2	+ 0,186	11,8	+ 0,194	12,8	+ 0,223	13,8	+ 0,241
2.8	— 0,266	7,0	+ 0,182						

Versuch 45.

MoO_3 in 4 n. HCl. $J = 0{,}100$ Amp/qcm. $D_K = 0{,}008$ Amp/qcm. Quecksilberkathode.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
1,4	— 0,458	5	+ 0,162	7,9	+ 0,134	13	+ 0,174	14,3	+ 0,212
2,8	— 0,429	5,8	+ 0,152	10	— 0,089 (?)	13,6	+ 0,194		
3,5	— 0,297	7,1	+ 0,051	12	+ 0,138	14,3	+ 0,212		

Versuch 46.

MoO_3 in 10 n. HCl. $J = 0{,}500$ Amp. $D_K = 0{,}042$ Amp/qcm. Quecksilberkathode.

$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt	$KMnO_4$ in Kubikcentimetern	π in Volt
0	— 0,241	3,2	— 0,190	7,4	— 0,142	8,7	— 0,038	12,8	+ 0,139
0.5	— 0,221	5,6	— 0,174	8,6	— 0,070	11	+ 0,085	13,5	+ 0,165
								13,8	+ 0,167

stehen, und darin liegt die Erklärung der Abweichungen, die zwischen dem Verhalten der Quecksilberkathode und demjenigen von Blei- und Zinnkathoden beobachtet wurden, obwohl alle diese drei Metalle im stande sind, die Molybdänsäure chemisch zu MoX_5-Verbindungen zu reduzieren. Lässt man eine salzsaure Lösung von Molybdänsäure in Berührung mit der Quecksilberskathode stehen bleiben, so wird die Molybdänsäure reduziert unter Bildung von Kalomel, welches die Kathode überzieht; die Kalomelschicht verschwindet aber sofort, wenn der Strom eingeschaltet wird, so dass $HgCl$ leichter elektrolytisch reduziert wird als die Molybdänsäure.

Die Kurve 45 bildet nach dem plötzlichen Anstieg einen neuen Knick und biegt sich nach unten, wie die Kurve 34 (Fig. 74, S. 199) am glatten Platin. Es wird auch derselbe niedrigste Wert von etwa — 0,20 Volt erreicht. Diese Erscheinungen scheinen die Annahme wahrscheinlich zu machen, dass die Platin- und Quecksilberkathoden infolge der Abscheidung von metallischem Molybdän dieselbe Aenderung erfahren, so dass das elektromotorische Verhalten der beiden Kathodenarten, das gewöhnlich sehr verschieden ist, in diesem Fall ähnlich erscheint. Zu demselben Schluss führen auch die Beobachtungen, dass nach der vollständigen Reduktion der Molybdänlösung, wenn die Kathode mit Wasserstoff vollständig polarisiert ist, das Potential + 0,15 Volt nicht übersteigt, während das reine Quecksilber in $^4/_1$ n. HCl unter denselben Bedingungen kathodisch polarisiert (mit 0,042 Amp/qcm) eine Spannung von + 0,996 Volt zeigte und dass auch die Platinkathode nach der Reduktion, wenn sich nur H_2 entwickelt, ein Potential von + 0,22 Volt zeigte. Es scheint, dass die Aenderung der Quecksilberkathode hauptsächlich an der Oberfläche begrenzt sei, da das Quecksilber, das bei der Reduktion des MoO_3 in $^4/_1$ n. HCl als Kathode gedient hatte, nach der mechanischen Trennung des gebildeten Häutchens in reiner 4 n. Salzsäure mit derselben Stromstärke kathodisch polarisiert das Potential von + 0,962 Volt zeigte.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, dass unter den Umständen des Versuches 45 der Verlauf der Potentialkurve (Fig 80) nicht genau bestimmt werden konnte, da die tiefen Werte des Potentials nur sofort nach dem Einblasen in das Kapillarrohr beobachtet werden konnten, und nach einiger Zeit ergaben die Messungen die höheren Werte, die der höheren punktierten Kurvenstrecke entsprechen. Der Versuch 44, bei dem die Potentiale mit grösserer Schärfe bestimmt werden konnten, ist deshalb besonders interessant, weil er unter denselben Bedingungen ausgeführt ist, bei welchen die eigentümliche Stromausbeutekurve 8 (S. 154) erhalten wurde. Das Maximum dieser letzten Kurve findet aber in der entsprechenden Potentialkurve 44 keinen Ausdruck. Nach dem ersten Anstieg des Potentials erfolgt die Reduktion bis zum Ende fast bei demselben konstanten Potential, so dass die Zunahme der

Stromausbeute nicht von einer Erhöhung des Potentials, sondern von den katalytischen Wirkungen bedingt zu sein scheint. Bei der Reduktion der Molybdänsäure in $^{10}/_1$ n. *HCl* hat die Potentialkurve 46 einen viel reguläreren Verlauf, ähnlich wie bei der Reduktion der Molybdänsäure an Platinkathoden unter denselben Bedingungen. Das Potential zeigt keinen plötzlichen Anstieg und keine Herabdrückung, es wächst fast immer, zuerst langsam, dann etwas rascher und es scheint einfach von der Verarmung des Depolarisators abzuhängen. Auch die Aenderung der Stromausbeute während der Reduktion (Versuch 2, S. 151) nimmt Hand in Hand mit der Aenderung des Kathodenpotentials beständig ab. Es kann also auch in diesem Falle der Einfluss der Zunahme der *HCl*-Konzentration mit der leichteren Wasserstoffabscheidung infolge der höheren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in Verbindung stehen.

Diese würde die Abscheidung des Molybdäns erschweren und den Gang der Reduktion durch Entstehung von komplexen Molybdänverbindungen und durch die Verhinderung der Diaphragmenbildung beeinflussen.

Allgemeine Schlussfolgerungen.

Aus allen diesen Beobachtungen ist also hervorgegangen, dass am Quecksilber sowie am Platin der Reduktionsmechanismus von derselben Art ist. Das Verhalten dieser Elektroden wird durch die Abscheidung von Molybdän, und wahrscheinlich durch die Bildung eines Diaphragmas aus einer unlöslichen Verbindung des Molybdäns gestört. Die Unterschiede des Reduktionsverlaufs an diesen verschiedenen Elektroden sind nur quantitativer Ordnung. Die Hemmung und die Beschleunigung der Reduktion der Molybdänsäure und der MoX_5-Verbindungen werden durch die Aenderungen des Kathodenzustandes und wahrscheinlich durch Einfluss des in kleinen Mengen entstandenen Salzes des zweiwertigen Molybdäns erklärt Am platinierten Platin wird die Reduktion der Molybdänsäure zu MoX_5 durch die Kontaktwirkung des Platinschwarzes so begünstigt, dass diese Reaktion bei einem viel tieferen Potential als an den anderen Metallen quantitativ erfolgt. Die weitere Reduktion des MoX_5 bleibt dagegen am platinierten Platin aus, da das niedrige Potential, bei dem an dieser Elektrode die Wasserstoffentwicklung erfolgt, die Erreichung eines genügend hohen Wertes des Kathodenpotentials verhindert. Die angreifbaren Kathoden aus Zinn und Blei zeigen auch eine katalytische Wirkung auf den Reduktionsvorgang, diese scheint mit der Anwesenheit der entsprechenden Metallionen in der Lösung und mit dem chemischen Reduktionsvermögen dieser Metalle eng verknüpft zu sein, wie es bei der Reduktion der Nitrokörper unter Zusatz von Metallsalzen der Fall ist[1]). Auch die Potentialverhältnisse dieser Kathoden machen die Annahme wahrscheinlich, dass bei nicht zu hoher Stromstärke die Stromarbeit, mindestens teilweise, in der Entladung dieser Metallionen besteht, die in dem neutralen Zustande den Depolarisator chemisch reduzieren. Es wird aber dadurch nicht ausgeschlossen, dass die Reduktion gleichzeitig durch den an der Kathode (in der dem herrschenden Potential entsprechenden Konzentration) angelagerten Wasserstoff bewirkt werden kann, und dass deshalb diese Kathoden entweder durch die Ueberspannung oder katalytisch günstig wirken.

Es wird also dadurch gezeigt, dass in diesem Falle, wie bei der Reduktion der Nitrokörper, der Einfluss des Kathodenmaterials mit Hilfe einer einzigen Theorie nicht erklärt werden kann, da bei demselben Reduktionsvorgang, unter verschiedenen Bedingungen, der Einfluss der Ueberspannung oder die reine Kontakwirkung oder die Beschleunigung der Reduktion durch die chemische Reduktionskraft der angreifbaren Elektroden zu Tage tritt. Eine allgemeine Beziehung zwischen dem Kathodenmaterial und den an der Kathode sich abspielenden Vorgängen scheint also nicht möglich zu sein. Diese Annahme wird durch die Aenderungen, welche die allgemeine Habersche Formel erfahren musste, um auf die verschiedenen Fälle anwendbar zu sein, sowie durch die neuerdings von Tafel hervorgehobenen Erscheinungen der spezifischen Wirkung der Blei- und Quecksilberkathoden bei demselben Potential, und endlich durch die zahlreichen ähnlichen von Foerster und Müller und ihrer Mitarbeiter beobachteten Tatsachen am besten bestätigt. Diese Betrachtungen zeigen, welche wichtigen Resultate noch die experimentelle Forschung auf diesem Gebiete liefern kann, da nur auf Grundlage eines umfangreichen Tatsachenmaterials zu hoffen ist, die Wirkungsweise der einzelnen, teilweise noch nicht bekannten Agentien, die so stark diese elektrochemischen Vorgänge beeinflussen, aufzuklären. Aus diesen Gründen, vielleicht mehr als der speziellen Schlussfolgerungen wegen, die aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen gezogen wurden, gebe ich mich der Hoffnung hin, diese Versuche nicht vergebens ausgeführt zu haben.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Miolati für die bereitwillige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen: 25. Dezember.)

---

1) Boehringer und D. R.-P. Nr. 116942 u. s. w.; Elbs und Silbermann, Z. f. Elektroch. 1900/01, 589; Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie 1900 [32], 255; Chilesotti, Z. f. Elektroch. 1900/01, 768; Löb, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 641 (1900) und Z. f. Elektroch. 1903, 753 u. s. w.

ÜBER DEN ÜBERGANG VON KRISTALLINISCHEN ZU KOLLOIDALEN KÖRPERN.

Von *B. Kuriloff*.

1. Im letzten Jahrhundert beschäftigte sich die Chemie meistenteils mit den sogen. chemischen Verbindungen, d. h. mit den Körpern, die nach dem Gesetz der konstanten Proportionen zusammengesetzt sind. Der Chemiker suchte die Körper komplizierterer Zusammensetzung nach den Gesetzen und Theorieen zu ordnen, die aus den Resultaten des Studiums der Stoffe einfacherer Zusammensetzung gewonnen sind. Wenn z. B. die Zusammensetzung und die Eigenschaften der einfachen Sauerstoffverbindungen der Elemente (Oxyde, Anhydride) durch das periodische Gesetz sich erklären lassen, dann pflegt der Chemiker auch die Aenderung der Zusammensetzung und die Eigenschaften der Hydrate, der Ammoniakate, der Salze, der komplexen Verbindungen von demselben Standpunkt aus zu klassifizieren.

Wenn wir auch annehmen, dass alle Gedanken, die in dieser Richtung ausgesprochen sind, der Wahrheit entsprechen, so müssen wir doch gestehen, dass das Studium der Umwandlungen der Materie immer in einem, nicht weit begrenzten Kreise sich bewegt. Die meisten Körper der unbelebten Natur (z. B. der Boden), wie auch diejenigen der belebten Natur sind aus kolloïdalen Substanzen gebaut, während die Gesetze und Theorieen der Chemie fast ausschliesslich auf den kristallinischen Zustand sich beziehen.

Je komplizierter die Zusammensetzung der Verbindung ist, desto schwieriger ist es gewöhnlich, sie dem periodischen Gesetz einzuordnen. Die Zusammensetzung der kolloïdalen Körper gehorcht nicht dem Gesetz der konstanten Proportionen und das periodische Gesetz ist für die Klassifikation solcher Körper unbrauchbar, selbst wenn wir die zeitliche Aenderung der kolloïdalen Substanz ausser Betracht lassen.

Bevor wir neue Wege zur Klassifikation der kolloïdalen Körper vom chemischen Standpunkt aus suchen können, müssen wir die Fälle des Ueberganges vom kristallinischen zum kolloïdalen Zustand sorgfältig studieren. Es entsteht aber nun die Frage, wo dergleichen Fälle des Ueberganges zu suchen sind?

2. Ich habe vor einigen Monaten[1]) eine mir geeignet scheinende Klassifikation für Ammoniakate anzugeben gesucht. Zu den Ammoniakaten, d. h. Additionsprodukten des Ammoniaks an Elemente, Oxyde und Salze, gehören Gebilde von sehr verschiedenem Charakter und verschiedener Beständigkeit. Einige von ihnen (Ammoniakate der ersten Klasse) weisen einfache stöchiometrische Verhältnisse der Komponenten auf, können auf verschiedene Art und Weise in derselben Zusammensetzung erhalten werden, geben öfters in einer wässerigen Lösung die Reaktionen gewisser Ammoniakkomplexe; die anderen (Ammoniakate der zweiten Klasse) unterscheiden sich von denselben wesentlich dadurch, dass ihr Existenzgebiet mit Hilfe besonderer, dem Massenwirkungsgesetz und der Phasenregel entlehnter Methoden festgestellt werden kann, und dass chemischer Charakter sowie die Reaktionsfähigkeit in einer wässerigen Lösung mit denjenigen ihrer Komponenten so gut wie identisch bleiben.

Aus der Betrachtung der Zusammensetzung und der Eigenschaften von etwa 130 Ammoniakaten konnte man für diejenigen der ersten Art eine allgemeine Formel $M^{(n)}X_n\ nk(NH_3)$ ableiten, in welcher M das betreffende Metall, n seine Wertigkeit und k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Dabei erhalten k und nk je nach der Stellung des in Frage stehenden Elementes M in dem periodischen System folgende Zahlenwerte:

in der Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
k	1	1	1	1	—	1	2	$1^1/_2$
nk	1	2	3	4	—	6	4	2

Die Zusammensetzung der meisten beständigeren Ammoniakate wird durch die angegebenen Formeln befriedigend ausgedrückt, und die Formeln bleiben dieselben bei Salzen von ähnlichem Typus, z. B. $ZnCl_2\ 2NH_3$ und $CdBr_2\ 2NH_3$.

Im Rahmen des üblichen historischen Klassifikationssystems chemischer Verbindungen findet sich für das Gebilde der zweiten Klasse der Ammoniakate und allgemein für ähnliche Additionsprodukte kein Platz. Damit man sie den gewöhnlichen Verbindungen anreihen kann, lag der Gedanke nahe, den Begriff einer chemischen Verbindung, entsprechend dem Evolutionsprinzip auf Gebilde sowohl mit einfacher stöchiometrischer, als auch mit komplizierterer Zusammensetzung auszudehnen.

Es ist weiter bekannt, dass die Molekulargewichte der kolloïdalen Körper in der Lösung ausserordentlich gross sind; sie übertreffen sogar tausendfach, manchmal noch mehr diejenigen der kristallisierten Körper. Demzufolge müssen wir die kolloïdalen Körper an die Seite der zusammengesetzten Gebilde stellen, die aus dem Rahmen des üblichen Klassifikationssystemes heraustreten, wenn wir eine kontinuierliche chemische Kette für alle Substanzen der

1) B. **Kuriloff**, **Ueber die Theorie der Ammoniakate im Zusammenhang mit dem allgemeinen Klassifikationsproblem der Chemie.** Jekaterinoslaw 1905 (Ausgabe der **Jekaterinoslawer Bergakademie**), Ref.: Chem. Centralblatt **1905**, II, 371.

unbelebten und belebten Natur darstellen wollen. Als Anfangsglied einer solchen chemischen Kette werden die Elemente dienen, dann würden die eigentlichen chemischen Verbindungen folgen, die konstante Zusammensetzung und einfache stöchiometrische Verhältnisse aufweisen und deren Systematik durch die Atomtheorie und das periodische System gegeben ist. Diesen eigentlichen Verbindungen reihen sich unmittelbar sogen. Additionsverbindungen an, welche durch Vereinigung ganzer Moleküle verschiedener Verbindungen zu stande kommen. Diesen drei Kategorieen chemischer Individuen mit konstanter Zusammensetzung folgen nun Gebilde mit noch komplizierterer, sogar sich zeitlich ändernder Zusammensetzung, von denen kristallinische Adsorptionsverbindungen (feste Lösungen) sich eng an die Additionsverbindungen anschliessen. Sie bilden einen natürlichen Uebergang von kristallinischen zu kolloïdalen Substanzen, stellen also das Verbindungsglied zwischen der Materie im statischen und im dynamischen Zustand dar. Demzufolge wird die chemische Kette etwa folgende Gestalt annehmen:

Urstoff ⟶ Elemente ⟶ Verbindungen aus zwei Elementen ⟶ Verbindungen aus drei Elementen ⟶ komplexe Verbindungen ⟶ Additionsverbindungen ⟶ . . . ⟶ Hydrogele ⟶ Plasma.

3. Im Jahre 1900 wurden von mir einige Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf *Zn*-Salze ausgeführt[1]). Dabei wurde erwiesen: 1. die verdünnte ammoniakalische Lösung, die eine solche Menge von NH_3 enthielt, wie sie gerade zum Verschwinden des Niederschlages nötig ist, wird bei schwacher Erwärmung (ohne Entweichen des Ammoniaks aus der Lösung), sowie bei Zusatz einiger Elektrolyte trübe. 2. Solche Lösung scheidet durch Zusatz von Wasser einen körnigen Niederschlag ab.

Aus dem ersten Resultat konnte man schon schliessen, dass es sich hier um eine Abscheidung des Kolloïdes handelte.

Ein ähnlicher Gedanke findet eine gewisse Bestätigung in den Resultaten von W. Herz und A. Hantzsch. W. Herz hat bekanntlich gefunden, dass das Zinkhydrat[2]) die Eigenschaft hat, in eine schwerer lösliche Modifikation überzugehen; Hantzsch[3]) sagt darüber folgendes:

„Zinkhydrat ist eine überaus schwache Säure, die in mittleren Konzentrationen selbst bei Ueberschuss von Alkali höchstens sehr geringe Mengen von Zinkat enthalten kann und wahrscheinlich vorwiegend **eine Pseudolösung von kolloïdalem Zinkhydrat bildet.**" Es ist weiter von Euler[1]) bewiesen, dass sich bei der Auflösung von Zinkhydrat in der wässerigen Ammoniaklösung die Molekülgattung $Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ bildet.

Wenn wir jetzt von der früher erwähnten Anschauung über das Vorhandensein der „kontinuierlichen chemische Kette" ausgehen, dann sehen wir, dass wir den Uebergang von den kristallinischen zu den kolloïdalen Körpern unter solchen Gebieten suchen müssen, wo möglichst komplexe und verschiedenartige Molekülarten auftreten. In einer ammoniakalischen Lösung von $ZnCl_2$ können bei Anwesenheit des Niederschlages viele Molekülgattungen, wie: $Zn(OH)_2$, $Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, Cl', $NH_4^{\cdot}$, OH', $Zn(H_2O)_n(NH_3)^{\cdot\cdot}_{n-4}$ existieren und das macht die Vermutung, dass es sich hier um einen Uebergang von dem kristallinischen zum kolloïdalen Zustand handelt, sehr plausibel. Diese Vermutung im Zusammenhang mit der früher erwähnten Angabe von Hantzsch, sowie mit einer Bemerkung von B. Roozeboom[2]) hat mich veranlasst, die Einwirkung des Ammoniaks auf Zinksalzlösungen eingehender zu studieren.

4. Die Versuche wurden auf einfache Weise ausgeführt. Man nimmt die Zinksalzlösung von bestimmter Konzentration und fügt die Ammoniaklösung von ebenfalls bestimmter Konzentration hinzu.

Es wurden derart zu je 10 ccm Zinksalzlösung je 5, 10, 20, 30, 40, 50 u. s. w. ccm Ammoniaklösung hinzugegeben und das gesamte Volumen des entstandenen Gemisches in allen Versuchen mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Bekanntlich nimmt zuerst die Menge des Niederschlages mit wachsender Ammoniakmenge stetig, aber verzögert zu, bis zu einer bestimmten Konzentration, durchläuft ein Maximum und nimmt dann wieder ab, bis schliesslich der Niederschlag völlig gelöst ist. Es sind folgende vier Versuchsreihen gemacht worden:

	Anfangskonzentration in Gramm-Aequivalent pro Liter	
	$ZnCl_2$	NH_3
I.	0,213	0,228
II.	1,38	0,231
III.	1,38	0,440
IV.	1,38	1,07

Wenn wir z. B. je 10 ccm von beiden Lösungen nehmen, dann enthält die Ausgangsflüssigkeit in 100 ccm:

1) Bull. Acad. St. Petersburg **1** (Januar 1901); **1**, 95; Ref.: Chem. Centralbl. **1901**, II, 1222.
2) W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 280.
3) A. Hantzsch, ibid. 302.

1) von Euler, Berl. Ber. **36**, III, 3400.
2) Siehe Abhandl. von Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 280.

	$ZnCl_2$	NH_3
I.	0,00213	0,00228
II.	0,0138	0,00231
III.	0,0138	0,00440
IV.	0,0138	0,0107

u. s. w.

Die auf solche Weise vorbereiteten Mischungen blieben 1 bis 2 Tage (zeitweilig geschüttelt) bei Zimmertemperatur stehen und wurden dann möglichst gleichzeitig der Analyse unterworfen. Der Ammoniakgehalt wurde durch Titration mit Salpetersäure (0,1 eventuell 0,01 n.) bestimmt (Indikator bei der ersten Serie: Lackmus, bei der II., III. und IV. Serie: *p*-Nitrophenol), der Chlorgehalt durch Titration mit Silbernitrat (0,0376, eventuell 0,0295 n., Indikator: K_2CrO_4), indem die ammoniakhaltige Flüssigkeit vorher mit Salpetersäure genau neutralisiert wurde. Die Bestimmung des Zinks in der Lösung bietet bekanntlich gewisse Schwierigkeiten dar. In der ersten Versuchsreihe bemühte ich mich, die Zinklösung mit einer titrierten Lösung von Schwefelnatrium auszufällen und nach Schaffner das Ende der Reaktion mit Kobaltpapier als Indikator zu bestimmen. Dieses Verfahren gibt aber keine scharfen Resultate, und ich bestimmte daher bei allen anderen Versuchsreihen die Menge des Zinks in der Lösung auf folgende Weise: der Niederschlag, der durch Filtration von der Flüssigkeit befreit worden war, wurde getrocknet, geglüht, abgekühlt und gewogen. Der Gehalt der Zinklösung wird dann durch die Differenz zwischen $^1/_2\,Zn$ in der angewandten *Zn*-Lösung und $^1/_2\,Zn$ in dem Niederschlag erhalten.

Die am Schluss dieser Abhandlung stehenden Tabellen 1, 2, 4 und 6 stellen die Ergebnisse der Versuche dar, und zwar sind die Bedeutungen der einzelnen Spalten in den Tabellen selbst angegeben[1]).

5. Wie wir oben bereits bemerkten, ist die Methode der Zinkbestimmung durch Titration mit $NaSH$ in der wässerigen Lösung nicht ganz zuverlässig. Demzufolge müssen wir die Daten der Tabelle 1, die sich auf die erste Versuchsreihe beziehen, mehr von der qualitativen Seite betrachten, weil hier diese Methode angewandt worden ist.

Es lassen sich hier zwei Gebiete unterscheiden: a) bei wachsender Ammoniakzugabe wächst das Quantum des Bodenkörpers (Gebiet des wachsenden Niederschlages); b) bei weiterer Ammoniakzugabe nimmt das Quantum des Bodenkörpers ab (Gebiet des verschwindenden Niederschlages).

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 1 beziehen sich auf eine Ausgangsflüssigkeit von 0,00213 g/Aequivalent *Zn*-Gehalt in 100 ccm, d. h. auf etwa 0,02 n. Lösung; der Ammoniakgehalt ändert sich von etwa 0,01 bis 0,16 n.; die Versuche führen zu folgenden Schlüssen:

a) Das Gebiet des wachsenden Niederschlages liegt in den Grenzen, etwa zwischen 0,5 bis 1,5 Ammoniakmolen pro Aequivalent *Zn* in der Ausgangsflüssigkeit.

b) Das Gebiet des verschwindenden Niederschlages erstreckt sich auf verdünnte Lösungen bis zum Verhältnis von etwa $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 8:1$ und der Niederschlag bleibt noch immer sichtbar (die Flüssigkeit bei den Versuchen 7 und 8 der Tabelle 1 ist trübe).

c) Die Grenze des Ueberganges, d. h. der Moment, wo die Niederschlagsmenge ihr Maximum hat, liegt zwischen den Verhältnissen $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 1:1$ und $2:1$ (bezogen auf die Ausgangsflüssigkeit).

6. Schärfere, wenn auch nicht vollständig einwandsfreie Resultate können wir erhalten, wenn wir eine zweite Methode der Zinkanalyse anwenden, nämlich wenn wir das Niederschlagsquantum selbst bestimmen. Diese letzte Methode für Zinkbestimmung wurde, wie schon oben bemerkt, für alle weiteren Versuchsreihen angewandt.

In Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt. Es sind hier schon andere Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen vorhanden: die Ausgangsflüssigkeit enthält etwa 0,14 g-Aequivalent *Zn*, während der Ammoniakgehalt sich von 0,02 bis 0,2 Mol pro Liter ändert. Diese Versuchsreihe hatte den Zweck, das Gebiet des verschwindenden Niederschlages näher zu charakterisieren.

Die Hauptergebnisse, in Bezug auf die Ausgangsflüssigkeit, sind folgende (ähnlich den früheren): der Uebergang zwischen den beiden Gebieten findet in der Nähe des Konzentrationsverhältnisses $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 1:1$; das Gebiet des verschwindenden Niederschlages erstreckt sich sogar bis zum Verhältnis etwa $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 1:2,5$.

Ausser diesen Hauptresultaten lassen sich noch folgende Schlüsse für die Aenderung der Konzentration in der Gleichgewichtsflüssigkeit ziehen:

a) Beim Uebergang aus dem ersten Gebiet (Gebiet des zunehmenden Niederschlages) in das zweite Gebiet (Gebiet des abnehmenden Niederschlages) erleidet der Ammoniakgehalt einen plötzlichen Sprung. Einen ähnlichen Sprung

---

1) Die Versuche wurden während des Winter-Semesters 1905/06 im Chemischen Institut der Breslauer Universität ausgeführt. Ich erlaube mir, Herrn Professor Abegg für die grosse Freundlichkeit, mit der er mich in Breslau aufgenommen hat, meinen besten Dank auszusprechen.

hat auch Herz bei seinen Versuchen beobachtet[1]).

b) Der Cl-Gehalt im Gebiet des wachsenden Niederschlages nimmt fortwährend ab, im Gebiet des verschwindenden Niederschlages bleibt er fast konstant; daraus kann man schliessen, dass das Chlor im ersten Gebiet an der Reaktion teilnimmt. Als Bestätigung dieses Schlusses können wir auch Tabelle 3 betrachten, wo die Mengen des Niederschlages und die Mengen des mitgerissenen Chlors zusammengestellt sind. Während im ersten Gebiet (Nr. 2 bis 6) die Chlormenge mit der Menge des Niederschlages wächst, bleibt sie im zweiten Gebiet, d. h. im Gebiet des verschwindenden Niederschlages fast konstant (Nr. 7 bis 9), zeigt sogar die Tendenz, sich zu vermindern.

c) Dieselbe Tabelle 3 zeigt, dass die Ammoniakmenge, die durch den Bodenkörper mitgerissen ist, ebenfalls einen plötzlichen Sprung beim Uebergang vom ersten zum zweiten Gebiet erleidet. Die Ammoniakmengen, die im ersten Gebiet mit dem Bodenkörper mitgerissen sind, sind so klein, dass sie sich der Diskussion entziehen, weil sie innerhalb der Versuchsfehler liegen dürften.

7. Die dritte Versuchsreihe (Tabelle 4) hatte den Zweck, das Gebiet des verschwindenden Niederschlages auszudehnen. Der Zinkgehalt war wie früher etwa 0,14 g-Aequivalent pro Liter, aber der Ammoniakgehalt änderte sich schon bis etwa 0,35 n.

Die Hauptergebnisse, in Bezug auf die Konzentration der Ausgangsflüssigkeit, als auch auf diejenige der Gleichgewichtsflüssigkeit sind dieselben: die Grenze der beiden Gebiete liegt in der Nähe des Verhältnisses $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 1:1$; bei dem Uebergang erleidet der Ammoniakgehalt der Gleichgewichtsflüssigkeit einen plötzlichen Sprung; die Menge des mitgerissenen Chlors im ersten Gebiete ändert sich proportional der Menge des sich abscheidenden Niederschlages. Das Verhältnis von ${}^1/_2 Zn : Cl$ ist fast genau $= 4$ (siehe Tabelle 5) u. s. w.

8. Bei der dritten Versuchsreihe hatten wir jedoch den Moment, in welchem der Niederschlag vollständig verschwindet, noch nicht erreicht, obschon die Ammoniakkonzentration der Anfangsflüssigkeit diejenige des ${}^1/_2 Zn$ etwa dreimal überstieg. Es wurde daher noch eine vierte Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welcher die Ammoniakkonzentration sich zwischen 0,05 und 0,9 n. änderte, während die Zinkkonzentration wie früher, etwa 0,14 g-Aequivalent pro Liter, betrug.

1) W. Herz, Ueber Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak, Zeitschr. f. anorg. Chemie 23, 224.

Die Tabelle 6 gibt dieselben Versuchsergebnisse wie die vorhergehende. Wir sehen ausserdem noch, dass das Verschwinden des Niederschlages bei den angegebenen Anfangskonzentrationen eintritt, wenn das Verhältnis $NH_3 : {}^1/_2 Zn$ zwischen 3,86 : 1 und 4,7 : 1 liegt.

Bei einem Verhältnis $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 4{,}7:1$ bekommen wir also eine vollständig klare Flüssigkeit; wenn wir aber jetzt uns daran erinnern, dass bei der ersten Versuchsreihe der Niederschlag noch bei dem Verhältnis $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 8:1$ vorhanden war, dann überzeugen wir uns hier von dem Einfluss der absoluten Konzentrationen.

	Die Konzentrationen der Ausgangsflüssigkeit (in Gramm-Aequivalent pro Liter) ${}^1/_2 Zn$	NH_3	Verhältnis NH_3 zu ${}^1/_2 Zn$, bei dem die Flüssigkeit noch trübe bleibt
1. Versuchsreihe (Tabelle 1)	0,0213	0,160	8 : 1
4. Versuchsreihe (Tabelle 6)	0,138	0,535	3,86 : 1

Aus diesen Daten kann man schliessen, dass das Gebiet des verschwindenden Niederschlages desto ausgedehnter wird, je verdünnter die Lösungen sind; und daher kann man schliessen, die Verdünnung der ammoniakalischen Zinksalzlösung mit Wasser die Abscheidung des Niederschlages hervorruft.

Diese letzte Tatsache wurde von mir schon, wie früher erwähnt, vor vielen Jahren festgestellt, es lag jetzt die Aufgabe vor, den durch die Einwirkung des Wassers erfolgten Niederschlag näher zu untersuchen.

Die klaren Flüssigkeiten der Versuche 7 bis 9 (Tabelle 6) wurden mit Wasser bis 1 Liter verdünnt. Dann beginnt bei der Zugabe von etwa 700 ccm Wasser schon die Flüssigkeit, sich bläulich zu färben und trübe zu werden; beim Schütteln sowohl, als beim Stehenbleiben wird ein körniger Niederschlag abgeschieden.

Die Versuche 1 bis 6 (Tabelle 6) haben die früheren Hauptergebnisse bestätigt. Die Grenzen zwischen dem Gebiet des wachsenden Niederschlages und demjenigen des verschwindenden Niederschlages liegen wie bei den früheren Versuchen bei etwa äquivalenten Verhältnissen, der Sprung des Ammoniakgehaltes in der Gleichgewichtsflüssigkeit ist hier wegen der schnelleren Aenderung der Ammoniakkonzentration besonders deutlich. Während diese Versuche die allgemeinen Versuchsergebnisse für die beiden Gebiete unterstützen, geben die Versuche 7 bis 9 (Tabelle 6 und 7) ein neues Bild. Es ist zu betonen, dass hier kein Chlor durch den Bodenkörper mitgerissen ist, jedenfalls nicht in messbarer Menge, d. h. der Chlorgehalt der Gleich-

gewichtsflüssigkeit bleibt bei allen Versuchen fast konstant. Es lassen sich hier selbstverständlich keine Sprünge des Ammoniakgehaltes beobachten, aber je mehr Ammoniak in der Ausgangsflüssigkeit vorhanden gewesen war, desto mehr ist auch in der Gleichgewichtsflüssigkeit vorhanden. Es lässt sich auf diese Weise für den Vorgang der Einwirkung des Ammoniaks auf Zinksalzlösungen ausser den zwei erwähnten Gebieten noch ein drittes Gebiet charakterisieren: das Gebiet des zurückkehrenden Niederschlages.

Dieses Gebiet verhält sich sehr eigentümlich: wir können es einerseits als das Gebiet des gerade verschwindenden Niederschlages betrachten. Die Daten der Tabelle 6, Nr. 7 bis 9, zeigen uns nämlich, dass auch hier mit Zugabe des Ammoniaks die Menge des Niederschlages abnimmt, wenn auch langsam. Die Menge des mitgerissenen Chlors ist aber gleich Null. Wenn wir annehmen, dass es sich in diesem Gebiet um denselben Bodenkörper handelt, wie im Gebiet des verschwindenden Niederschlages, dann kann man die Einwirkung des Wassers sozusagen als ein Herauswaschen des Chlors auffassen.

9. Die früher erwähnten Resultate beweisen, dass das Chlor in dem Gebiet des wachsenden Niederschlages an der Bildung desselben teilnimmt. Wenn wir die Daten der Tabellen 3, 5 und 7 betrachten, wo in den Spalten 1 und 3 die Niederschlagsmengen mit denjenigen des mitgerissenen Chlors zusammengestellt sind, dann sehen wir, dass im Gebiet des wachsenden Niederschlages das Verhältnis etwa $^1/_2\,Zn : Cl = 4 : 1$ ist; es sind besonders die Zahlen der Tabellen 5 und 7 für dieses Verhältnis beweisend; die Zahlen der Tabelle 3 zeigen eine grössere Abweichung von diesem Wert, obschon auch hier die Menge des mitgerissenen Chlors mit der zunehmenden Niederschlagsmenge wächst.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich die wahrscheinlichste Annahme, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Zinkchloridlösung im Gebiet des wachsenden Niederschlages bei der Verdünnung des Zinksalzes von 0,138 g-Aequivalent pro Liter und des Ammoniaks von sehr kleiner Menge bis zu etwa derselben Konzentration ein Niederschlag des basischen Salzes entsteht. Im Gebiet des abnehmenden Niederschlages, und auch in demjenigen des zurückkehrenden Niederschlages nimmt die mitgerissene Chlormenge im ersten Fall fortwährend ab, und ist im zweiten Fall sogar gleich Null. Das lässt sich daraus erklären, dass in diesen beiden Gebieten der Bodenkörper kein Oxychlorid, sondern einfach Zinkhydroxyd ist, welches eine Fähigkeit zur fortwährenden Absorption von Cl und NH_3 besitzt, also sich wie ein Kolloïd verhält.

Beim Uebergang vom Gebiet des wachsenden Niederschlages ins Gebiet des abnehmenden Niederschlages, also in der Nähe des Maximums der Niederschlagsmenge, kann man eine eigentümliche Erscheinung wahrnehmen, die uns zeigt, dass wir uns hier wirklich in einem Gebiet der kolloïdalen Körper befinden. Wenn wir z. B. zu 10 ccm etwa 8 % Zinksalzlösung (1,3 n.) 3 bis 5 ccm Ammoniak (etwa 1,07 n.) hinzufügen, dann sind wir in der Nähe des Maximums des Niederschlages. Schütteln wir jetzt das Gemisch, dann gelatiniert die ganze Masse so vollkommen, dass sie sich nicht mehr ausgiessen lässt. Das gebildete Gel zerfällt jedoch nach etwa 2 Minuten und der Niederschlag sedimentiert. Bei den anderen Konzentrationsverhältnissen ist diese Erscheinung nicht zu beobachten. Die Sedimentation bei den vergleichenden Versuchen über die Einwirkung der wachsenden Ammoniakmenge auf Zinkchloridlösungen trat am langsamsten gerade in solchen Fällen ein, wo die Koagulation stattfand.

Ein ähnlicher Versuch, so wie auch die Hervorrufung der Trübung der klaren ammoniakalischen Lösung durch schwache Erwärmung oder durch Zugabe kleiner Mengen von z. B. $NaCl$ weisen auf eine Pseudolösung hin; deswegen wird unsere Vermutung, dass es sich hier um eine Bildung des Kolloïds handelt, vollständig bestätigt.

Die zeitliche Koagulation erklärt sich dann ganz einfach durch die Anwesenheit des kristallinischen basischen Salzes; solange das basische Salz nicht in ein kolloïdales Zinkoxydhydrat umgewandelt ist, bleibt die ganze Menge des Kolloïds im Zustande des Gels (bekanntlich geht Sol bei Anwesenheit von Elektrolyten in Gel über).

10. Die folgende Versuchsreihe zeigt ein Beispiel des Ganges der Koagulation. Es werden in zwölf Reagenzröhren wachsende Mengen des Ammoniaks zu derselben Menge der Zinksalzlösung hinzugefügt und Wasser nachgefüllt, bis dasselbe Volumen (20 ccm) in allen Röhren vorhanden war; auf je 10 ccm Zinksalzlösung (pro Liter 1,38 g-Aeq.) wurden folgende Volumen von NH_3 (1,07 n.) gegossen:

Nr.	1	2	3	4	5	6
Ammoniak	0,5	1	2	3	4	5
Wasser	9,5	9	8	7	6	5

Nr.	7	8	9	10	11	12
Ammoniak	6	6,5	7	8	9	10
Wasser	4	3,5	3	2	1	0

Die Koagulation beginnt beim Versuch 4 und ist bei dem Versuch 6 am beständigsten, also im Gebiete, wo wir an das Maximum des Niederschlages gelangen. Das Gebiet des zunehmenden Niederschlages verliert bei der Zunahme der absoluten Konzentrationen der reagierenden

Fig. 82.

Die Sedimentation des Niederschlages geht ebenfalls am langsamsten bei dem Versuche 6 vor sich. Aehnliche Koagulationen treten auch in Lösungen von $Zn(NO_3)_2$ und $ZnSO_4$ ein.

Wir haben jetzt für den Beweis, dass in den Gebieten des verschwindenden und des zurückkehrenden Niederschlages der Bodenkörper sich wie ein Kolloïd verhält, folgende Tatsachen: 1. Absorptionsvorgang von Ammoniak; 2. Absorptionsvorgang von Chlor; dieser Vorgang verläuft in solcher Weise, dass das Chlor aus dem Niederschlage durch die grosse Menge des Wassers vollständig ausgewaschen wird; 3. die Prüfung der ammoniakalischen Lösung in dem Moment, wo der Niederschlag verschwunden ist, also auf der Grenze der Gebiete des verschwindenden und zurückkehrenden Niederschlages; 4. die Koagulation der Gemenge auf der Grenze der Gebiete des zunehmenden und verschwindenden Niederschlages.

11. Es war jetzt von Interesse, zu sehen, welche Resultate die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diesen Fall geben kann. Es war schon früher bekannt, dass hier einige Störungen auftreten, die es nicht zulassen, das Massenwirkungsgesetz ohne weiteres anzuwenden [1].

Am einfachsten dürfte die Annahme sein, dass sich für die Zusammensetzung des Bodenkörpers in den einzelnen Fällen die drei folgenden Möglichkeiten annehmen lassen:

a) Der Bodenkörper stellt das Zinkhydrat $Zn(OH)_2$ dar.

Stoffe an Ausdehnung (das kann man z. B. aus dem Vergleich der Daten von Tabelle 1 und 4 gut ersehen) und die Koagulation tritt hier schon bei dem Verhältnis $NH_3 : {}^1/_2 Zn =$ etwa $= {}^1/_2 : 1$ auf.

1) W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 22, 223.

Gebiet	Zahl der Phasen	Zahl der Freiheiten	Charakteristik des Gebildes
I. Gebiet des zunehmenden Niederschlages	3. I. fest: basisches Salz: $Zn(OH)_2 ZnOH \cdot Cl$ II. flüssig: die gesättigte Lösung (im statischen Gleichgewichtszustande) III. Dampf	2. Sind zwei Variable angegeben (z. B. Temperatur und Konzentration von OH'), dann wird Gleichgewicht in der Lösung eindeutig bestimmt (die Konzentration von Cl' lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen)	Bivariant. Das Massenwirkungsgesetz ist anzuwenden mit der Voraussetzung, dass der Bodenkörper ein basisches Salz ist.
II. Grenzgebiet zwischen den Gebieten des zu- und abnehmenden Niederschlages (I u. III)	4. I. fest: basisches Salz II. fest: d. Gel von $Zn(OH)_2$ in dynamischem Zustande III. flüssig: Gemisch von der Pseudolösung in dynamischer und gesättigter Lösung in statisch. Zustande IV. Dampf	1. Wenn bloss eine Variable (z. B. Temperatur) festgestellt, dann müsste das Gleichgewicht für jedes Zeitintervall eindeutig bestimmt sein; aber das Phasengesetz verliert hier (und auch für Gebiet III, IV und V) seine einfache Anwendung, denn der Begriff der Phase hat hier bereits eine andere Bedeutung	Monovariant. Die anwesende, kristallinische feste Phase ruft den Uebergang der Pseudolösung in Gel hervor. Die totale Koagulation ist zu beobachten. Das gebildete Gel geht nach kurzer Zeit je nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe in Gebiet I oder III über
III. Gebiet des abnehmenden Niederschlages	3. I. fest: Gel (in dynamischem Zustande) II. flüssig: Sol (Pseudolösung) III. Dampf	2. Wenn zwei Variable angegeben, dann soll das Pseudogleichgewicht für jedes Zeitintervall eindeutig bestimmt werden	Divariant. Fortwährende Adsorption von NH_3 und Cl aus der Lösung durch die kolloïdale, feste Phase; das Massenwirkungsgesetz verliert seine Anwendbarkeit für das kolloïdale Gebilde im dynamischen Gleichgewicht
IV. Grenzgebiet zwischen den Gebieten des abnehmenden und zurückkehrenden Niederschlages	2. I. flüssig: Pseudolösung II. Dampf	3. Man muss drei Variable angeben, um Pseudogleichgewicht eindeutig zu bestimmen	Trivariant. Eine kleine Aenderung der Temperatur, der Konzentration, sowie Eintragen eines Elektrolyten ruft eine Trübung hervor
V. Gebiet des zurückkehrenden Niederschlages	3. I. fest: Kolloïd II. flüssig: Pseudolösung III. Dampf	2. Durch die zwei vorher angegebenen Variabeln würde das Pseudogleichgewicht im Sol für jedes Zeitintervall eindeutig bestimmt sein	Divariant. Vom Gebiete III unterscheidet sich wesentlich dadurch, dass durch die grosse Wassermenge das Cl aus dem Gel fast vollständig herausgewaschen ist

b) Der Bodenkörper stellt das Oxychlorid der einfachsten Zusammensetzung $Zn(OH)Cl$ dar.

c) Der Bodenkörper stellt ein Gemisch von beiden dar, d. h. ein basisches Salz der Form $Zn(OH)Cl \cdot Zn(OH)_2$.

Für den ersten Fall gibt das Massenwirkungsgesetz

$$K_1' \cdot [Zn(OH)_2] = [OH']^2 \cdot [Zn^{\cdot\cdot}].$$

Durch die eckigen Klammern sind die Konzentration bezeichnet. Daraus folgt:

$$K_1 = [Zn^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Der zweite Fall gibt

$$K_2'[Zn(OH)Cl] = [Zn^{\cdot\cdot}]\,[OH']\,[Cl'],$$

daraus folgt

$$K_2 = [Zn^{\cdot\cdot}]\,[OH']\,[Cl'] \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Der dritte Fall lässt sich durch zwei Gleichungen darstellen:

$$K_1 = [Zn^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2,$$
$$K_2 = [Zn^{\cdot\cdot}]\,[OH']\,[Cl'].$$

Daraus folgt

$$\frac{K_1}{K_2} = K_3 = \frac{[OH']}{[Cl']} \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Die Konzentration von $[OH']$ ist durch die Gleichung

$$[NH_4^{\cdot}]\,[OH'] = K_4\,[NH_3]$$

gegeben, woraus folgt, dass sich der Wert von OH'-Ionen bei der Prüfung der Konstanz der Werte K_1, K_2 und K_3 durch den Wert $\frac{[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$ ersetzen lässt[1]), welcher $[OH']$ proportional ist.

In den Tabellen 3, 5 und 7 sind die Resultate der Prüfung der Konstanz der Werte, die nach den Daten der Tabellen 2, 4 und 6 berechnet sind, angegeben.

1) Bei Ausrechnung dieser Konstanten wurde wegen der geringen Grössen der Konzentrationen auf Anbringung einer Korrektion zur Berechnung der Ionenkonzentrationen aus den Salzkonzentrationen verzichtet.

Tabelle 1.

	Ausgangsflüssigkeit		Gleichgewicht				
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Nr.	$\frac{Zn}{2}$	NH_3	NH_3	Cl	$\frac{Zn}{2}$	NH_4 (berechn.) $\left[Cl - \frac{Zn}{2}\right]$	Zn (Menge des Niederschlages berechn. $\frac{Zn}{2}$ (Anf.) $- \frac{Zn}{2}$ (Gleich.)
1	0,002 13	0,001 14	—	0,002 05	0,001 43	0,000 62	0,000 70
2	0,002 13	0,002 28	0,002 10	0,002 00	0,000 36	0,001 64	0,001 77
3	0,002 13	0,004 56	0,002 60	0,002 18	0,000 33	0,001 85	0,001 80
4	0,002 13	0,006 87	0,004 90	—	0,000 47	—	0,001 66
5	0,002 13	0,009 16	0,007 40	—	0,000 71	—	0,001 42
6	0,002 13	0,011 4	0,010 0	—	0,001 22	—	0,009 0
7	0,002 13	0,018 7	0,012 9	—	0,001 79	—	0,003 4
8	0,002 13	0,016 0	0,015 7	—	0,002 15	—	—

Tabelle 2.

	Ausgangsflüssigkeit		Gleichgewicht				
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Nr.	$\frac{Zn}{2}$ Cl	NH_3	NH_3	Cl	$\frac{Zn}{2}$ (berechn.: $\frac{Zn}{2}$ ausg. $- \frac{Zn}{2}$ Nied.)	$\frac{Zn}{2}$ (Niederschlag)	NH_4 (berechn.: $Cl - \frac{Zn}{2}$)
1	0,0138	0,002 31	—	0,0137	0,011 07	0,002 73	0,0026
2	0,0138	0,004 62	0,000 10	0,0128	0,008 38	0,005 42	0,0044
3	0,0138	0,006 93	0,000 13	0,0123	0,006 10	0,007 70	0,0062
4	0,0138	0,009 24	0,000 21	0,0122	0,003 98	0,009 82	0,0082
5	0,0138	0,011 55	0,000 20	0,0122	0,001 30	0,012 5	0,0109
6	0,0138	0,013 86	0,001 00	0,0113	0,001 40	0,012 4	0,0099
7	0,0138	0,016 17	0,003 20	0,0115	0,002 10	0,011 7	0,0094
8	0,0138	0,018 48	0,006 45	0,0114	0,002 6	0,011 2	0,0088
9	0,0138	0,020 79	0,009 75	0,0117	0,003 2	0,010 3	0,0089

Tabelle 3.

	Zusammenstellung der Niederschlagsmenge und der durch den Niederschlag mitgerissenen Mengen NH_3 und Cl			Gleichgewichtskonstanten nach den Daten der Tabelle 2		
	I	II	III	IV	V	VI
Nr.	$\frac{Zn}{2}$ (Niederschl.)	NH_3	Cl	$[Zn^{\cdot\cdot}][OH']^2 = Zn^{\cdot\cdot} \cdot \left[\frac{NH_3}{NH_4}\right]^2$	$[Zn^{\cdot\cdot}][OH'][Cl] = [Zn^{\cdot\cdot}] \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}[Cl']$	$\frac{[OH']}{[Cl']} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}][Cl']}$
2	0,005 42	0,000 12	0,0010	$0_8,43$	$0_8.244$	1,8
3	0,007 70	0,000 60	0,0015	$0_5,33$	$0_8,157$	1,7
4	0,009 82	0,000 83	0,0016	$0_6,25$	$0_8,124$	2,0
5	0,012 5	0,004 5	0,0016	$0_7,43$	$0_7,291$	1,4
6	0,012 4	0,004 9	0,0025	$0_5,165$	$0_8,160$	9,0
7	0,011 7	0,003 5	0,0023	$0_4,239$	$0_8,252$	19
8	0,011 2	0,003 2	0,0024	$0_4,14$	$0_5,217$	64
9	0,010 3	0,002 4	0,0021	$0_3,384$	$0_5,410$	93

Tabelle 4.

	Ausgangsflüssigkeit		Gleichgewicht				
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Nr.	$\frac{Zn}{2}$ Cl	NH_3	NH_3	Cl	$\frac{Zn}{2}$ (berechn.: $\frac{Zn}{2}$ ausg. $- \frac{Zn}{2}$ Nieder.)	$\frac{Zn}{2}$ (Niederschlag)	NH_4 (berechn.: $Cl - \frac{Zn}{2}$)
1	0,0138	0,002 20	0,000 05	0,0132	0,011 45	0,002 35	0,001 75
2	0,0138	0,004 40	0,000 07	0,0127	0,009 08	0,004 72	0,003 62
3	0,0138	0,008 80	0,000 115	0,0115	0,003 5	0,009 3	0,008 0
4	0,0138	0,013 2	0,000 775	0,0114	0,001 9	0,011 9	0,009 5
5	0,0138	0,017 6	0,005 3	0,0114	0,002 7	0,011 1	0,008 4
6	0,0138	0,022 0	0,011 25	0,0117	0,003 93	0,009 87	0,007 77
7	0,0138	0,026 4	0,017 4	0,0119	0,005 86	0,007 94	0,006 04
8	0,0138	0,030 8	0,023 5	0,0123	0,007 43	0,006 37	0,004 87
9	0,0138	0,035 2	0,029 4	0,0138	0,010 2	0,002 58	0,003 6

Tabelle 5.

	Zusammenstellung der Niederschlagsmenge der durch den Niederschlag mitgerissenen Menge von NH_3 und Cl, berechnet nach Tabelle 4			Gleichgewichtskonstanten nach den Daten der Tabelle 4		
	I	II	III	IV	V	VI
Nr.	$\frac{Zn}{2}$ (Niederschl.)	NH_3	Cl	$[Zn^{\cdot\cdot}][OH']^2 = [Zn^{\cdot\cdot}] \cdot \frac{[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2}$	$[Zn^{\cdot\cdot}][OH'][Cl'] = [Zn^{\cdot\cdot}] \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]} Cl'$	$\frac{[OH']}{[Cl']} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}][Cl]}$
1	0,002 35	0,000 40	0,0006	$0_6,93$	$0_8,43$	2,1
2	0,004 72	0,000 71	0,0011	$0_6,34$	$0_8,22$	1,5
3	0,009 3	0,000 69	0,0023	$0_7,72$	$0_7,58$	1,2
4	0,011 9	0,003 0	0,0024	$0_9,12$	$0_7,17$	7,1
5	0,011 1	0,003 9	0,0024	$0_3,10$	$0_5,19$	117
6	0,009 87	0,003 0	0,0021	$0_2,82$	$0_5,66$	123
7	0,007 94	0,003 0	0,0019	$0_2,48$	$0_4,20$	242
8	0,006 37	0,002 5	0,0015	0,17	$0_4,44$	389
9	0,002 58	0,002 2	—	0,68	$0_3,11$	597

Tabelle 6.

	Ausgangsflüssigkeit		Gleichgewicht				
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Nr.	$\frac{Zn}{2}$ Cl	NH_3	NH_3	Cl	$\frac{Zn}{2}$ (berechn.: $\frac{Zn}{2}$ (anf.) — $\frac{Zn}{2}$ (Nied.))	$\frac{Zn}{2}$ (Niederschl.)	NH_4 (berechn.: $Cl - \frac{Zn}{2}$)
1	0,0138	0,005 35	0,000 05	0,0125	0,008 17	0,005 63	0,004 33
2	0,0138	0,010 7	0,000 08	0,0121	0,002 5	0,011 3	0,009 6
3	0,0138	0,021 4	0,010 4	0,0117	0,003 9	0,009 9	0,007 8
4	0,0138	0,032 1	0,025 65	0,0126	0,007 8	0,006 0	0,004 8
5	0,0138	0,042 8	0,041 5	0,0132	0,012 0	0,001 8	0,001 2
6	0,0138	0,053 5	Keine bestimmbare Menge des Niederschlages.				
Bei weiteren Versuchen wurde die klare Flüssigkeit von 100 ccm bis auf 1 Liter verdünnt, dabei wurde die Flüssigkeit zuerst trübe (bläulich gefärbt) und nach zwei Tagen schied sich der flockige Niederschlag ab.							
7	0,0138	0,064 2	0,052 5	0,0138	0,003 0	0,010 8	0,010 8
8	0,0138	0,085 6	0,074 8	0,0138	0,003 7	0,010 2	0,010 2
9	0,0138	0,096 3	0,086 0	0,0138	0,004 5	0,009 3	0,009 3

Tabelle 7.

	Zusammenstellung der Niederschlagsmenge mit derjenigen von NH_3 und Cl, die durch den Niederschlag mitgerissen, nach den Daten der Tabelle 6			Gleichgewichtskonstanten nach den Daten der Tabelle 4 berechnet		
	I	II	III	IV	V	VI
Nr.	$\frac{Zn}{2}$ (Niederschl.)	NH_3	Cl	$[Zn^{\cdot\cdot}][OH']^2 = Zn^{\cdot\cdot} \cdot \frac{[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} Cl$	$[Zn^{\cdot\cdot}][OH'][Cl'] = Zn \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4]} Cl$	$\frac{[OH']}{[Cl']} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}][Cl']}$
1	0,005 63	0,001 03	0,0013	$0_6,11$	$0_6,12$	0,9
2	0,011 3	0,001 0	0,0017	$0_7,17$	$0_5,25$	0,7
3	0,009 9	0,002 2	0,0021	$0_3,69$	$0_5,61$	114
4	0,006 0	0,001 6	0,0012	0,22	$0_4,52$	421
5	0,001 8	0,000 1	0,0006	14	$0_3,55$	2620
6	—	—	—	—	—	—
7	0,010 8	0,000 9	—	0,071	—	—
8	0,010 2	0,000 6	—	0,12	—	—
9	0,009 3	0,001 0	—	0,38	—	—

Die Zahlen dieser Tabellen (Spalte VI) zeigen uns, dass, bevor wir ins Gebiet des wachsenden Niederschlages gelangen, immer derjenige Wert konstant bleibt, der unter der Annahme berechnet ist, dass der Niederschlag aus dem basischen Salz $Zn(OH)Cl \cdot Zn(OH)_2$ besteht; diese Formel steht in Uebereinstimmung mit dem oben erhaltenen Verhältnis $1:4 = Cl : \frac{1}{2} Zn$. Im Gebiete des abnehmenden Niederschlages, sowie im Gebiete des zurückkehrenden Niederschlages kann von Konstanz der berechneten Werte keine Rede sein (Spalte IV und V).

Daraus kann man schliessen: Wenn wir ein kolloïdales Gemenge, wie im Gebiete des abnehmenden Niederschlages, oder ein kolloïdales Zinkhydrat, wie im Gebiete des zurückkehrenden Niederschlages, vor uns haben, dann verliert das Massenwirkungsgesetz seine Anwendbarkeit

in üblicher Form. Diese Tatsache lässt sich aus folgender einfachen Analogie erklären. Denken wir z. B., dass wir in einen Raum, in welchem sich die Dissociationsprodukte NH_3 und H_2S neben dem festen Ammoniumhydrosulfid befinden, gewöhnliche Kohle hineinbringen. Weil die Kohle die Bestandteile der Gasgemenge NH_3 und H_2S in verschiedenen Mengen fortdauernd absorbiert, kann man keine Konstanz des Dissociationsproduktes erhalten, und das Massenwirkungsgesetz wird scheinbar seine Anwendbarkeit verlieren. Auf ähnliche Weise erklären sich die Störungen in unserem Falle, die durch die Adsorption von Bestandteilen der Gleichgewichtsflüssigkeit durch kolloïdales Zinkhydrat entstanden sind.

12. Die folgende Zusammenstellung der errungenen Schlüsse vom Standpunkte der Phasenlehre und in Anbetracht der beigegebenen Diagramme[1]) kann eine annähernde Uebersicht der Vorgänge liefern. Zahl der Stoffe ist in diesem Falle gleich drei ($ZnCl_2$, NH_3, H_2O), Zahl der Freiheiten ist unter Voraussetzung angegeben, dass das Sol, sowie das Gel als je eine einzelne Phase zu betrachten sind (nach Vorschlag Vict. Henri, Compt. rend. **138**, 757 [1904]).

(Eingegangen: 14. Februar.)

1) Die Zahlen für die Zeichnung der Diagramme sind aus den Tabellen 2, 4 und 6 entnommen; die NH_3-Kurve des Gleichgewichtes im Bodenkörper ist, wegen der sehr kleinen und daher nicht vollständig zuverlässigen Werte, nur annähernd angegeben; Maassstab für das Gebiet des zurückkehrenden Niederschlages ist zweimal kleiner, als derjenige für andere Gebiete; alle anderen Angaben sind in der Fig. 82 (siehe S. 214) enthalten.

BEMERKUNGEN ZU DEM BERICHTE DES HERRN E. BAUR: UBER DIE REDUKTION DES EISENOXYDULS UND DIE DREI KOHLENSTOFFARTEN.

Von *Rudolf Schenck*

In dem letzten Hefte der Z. f. Elektrochemie **12**, 122 (1906) gibt Herr E. Baur eine Uebersicht über die von mir in Gemeinschaft mit Herrn W. Heller ausgeführten Untersuchungen (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2132 [1905]) und über die anschliessenden Ausführungen des Herrn A. Smits (ebenda **38**, 4027 [1905]).

Der Leser kann leicht aus diesem Berichte den Eindruck gewinnen, als hätten wir es bei der Ausführung der Gleichgewichtsmessungen an der nötigen Umsicht und experimentellen Sorgfalt fehlen lassen. Dem gegenüber möchte ich energisch zum Ausdruck bringen, dass wir nichts versäumt haben, um die Druckmessungen nach allen Seiten gegen mögliche Einwände zu sichern.

Um das zu beweisen, will ich den bisher veröffentlichten kurzen Auszug aus der Inauguraldissertation des Herrn Heller, welcher lediglich den Zweck haben sollte, die Fachgenossen über die Ergebnisse unserer Versuche über den Kohlenstoff und den eingeschlagenen Weg zu orientieren, durch einige Nachträge und Bemerkungen ergänzen. Ueber die experimentellen Einzelheiten ist in der genannten Dissertation bereits berichtet, es soll aber die ausführliche Publikation der Versuchsdetails im Zusammenhange mit anderen, zu der angeschnittenen Frage in engster Beziehung stehenden und noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen später auch in leicht zugänglicher Weise erfolgen.

Herr Baur spricht die Vermutung aus, dass unsere, bei Gegenwart von Eisen, Oxydul und Kohlenoxydkohle gemessenen Drucke, die bei höheren Temperaturen (um 700°) durch Erhitzen der drei festen Phasen im evakuierten Quarzrohr erhalten sind, gar nicht Drucke des monovarianten, totalen Gleichgewichtes sind, sondern dass das gefundene Gleichgewicht nur ein partielles zwischen dem Kohlenstoff und seinen beiden gasförmigen Oxyden sei, dass dieses Entgleisen durch eine Verarmung des Systems an Eisenoxydul hervorgerufen wäre. Gewiss besteht eine solche Gefahr, wir haben sie aber erkannt und haben die durch sie möglichen Fehler von vornherein durch die Versuchsanordnung unmöglich gemacht. In das Quarzrohr, welches einen Inhalt von nur 15 ccm hatte, wurden 0,5 g auf Bimsstein niedergeschlagenen metallischen Eisens gefüllt und dieses bei etwa 500° durch langes Behandeln mit immer neuen Kohlenoxydmengen fast vollständig in ein Gemenge von Eisenoxydul und graphitischen Kohlenoxydkohle übergeführt. Man kann sich leicht ausrechnen, dass die aus diesem Gemisch entwickelbare Gasmenge zu einer oftmaligen Füllung des Gasgefässes selbst bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ausreichen würde. In der Tat erhielten wir, wenn wir nach Einstellung des Enddruckes das Rohr mit der Quecksilberpumpe evakuierten und eine neue Beobachtung vornahmen, weitere kräftige Gasentwicklung, die bei demselben Druck Halt machte, wie das erste Mal. Meist haben wir die Kontrolle der Richtigkeit der Druckwerte auf diese Weise dreimal hintereinander vorgenommen und gesehen, dass die Gleichgewichtsdrucke auffallend gut und schnell reproduzierbar sind, so dass an ihrer Richtigkeit ein Zweifel nicht bestehen kann.

Zudem ist der Gegenbeweis dadurch erbracht worden, dass die Zersetzung von reinem Kohlenoxyd in Gegenwart von metallischem Eisen und Oxydul zu denselben Drucken führt. Diese Versuche erfordern indes bei etwa 700° besondere Vorsichtsmaassregeln, denn wir sind bei diesen Temperaturen ganz in der Nähe desjenigen Gebietes angelangt, in dem die Zersetzungsbahn des reinen Kohlenoxydes von Atmosphärendruck nicht bei dem Drucke des totalen Gleichgewichtes, sondern bei einem Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und seinen Oxyden Halt macht. Dieser Fehler ist dadurch umgangen worden, dass wir bei den hohen Temperaturen den Apparat unter einem höheren als Atmosphärendruck (bis zu 1000 mm) mit reinem Kohlenoxyd beschickt haben. Ausserdem haben wir bei diesem Vorgehen für die Gleichgewichtskurve nur solche Enddrucke verwendet, welche $1/2$ Atmosphäre kaum überschreiten, wie sich aus der Tabelle unserer Abhandlung (Bimssteineisen, Methode I) auf S. 2137 ersehen lässt. Bei noch höheren Temperaturen würde man diese Methode nicht mehr verwenden dürfen. Also auch hier sind wir durchaus umsichtig verfahren.

Auf die Reinheit des Kohlenoxydes, namentlich seine Freiheit von Luftresten, ist ganz besonderer Wert gelegt worden, das Gas wurde direkt aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, sorgfältig gewaschen und getrocknet, durch lang anhaltendes Durchleiten die Gefässe von Luft befreit und zur Sicherung gegen ein Zurückströmen der Luft beim Füllen des evakuierten Rohres, in die Abzugsleitung eine weitere mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche eingeschaltet. Von der Verwendung eines Gasometers, bei dem durch Diffusion u. s. w. stets kleine Luftmengen in das Gas gelangen können, haben wir gänzlich abgesehen.

Es bleibt dann noch die Differenz zu besprechen zwischen unseren direkt beobachteten Werten und den von Baur [1]) und Glaessner aus ihren Gleichgewichtsmessungen an dem System Fe, FeO, CO, CO_2 und denen Boudouards an dem System C, CO, CO_2 graphisch ermittelten. Zunächst liesse sich gegen die Messungen der beiden ersten wenigstens bei den Temperaturen unter 700° der Einwand geltend machen, dass sie an Zahl sehr gering sind und ausserdem durchaus nicht übereinstimmen. Ich setze ihre Ergebnisse [2]) hierher, indem ich augenfällige Druckfehler korrigiere und das Verhältnis $\eta = \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$ berechne.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 361 (1903).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 359 (1903).

Nr.	Temperatur	Prozentgehalt an CO_2	Prozentgehalt an CO	η	$K = \frac{1+\eta}{\eta^2}$	
VIII	630	34,9	65,1	1,86	0,827	$K_{VIII} : K_{IX}$
IX	630	41,6	58,4	1,40	1,224	1 : 1,47
X	540	25,0	75,0	3,00	0,44	$K_X : K_{XI}$
XI	540	36,5	63,5	1,74	0,905	1 : 2,06

Wenn wir uns erinnern, dass der Gesamtdruck von CO und CO_2 mit η und $\zeta = \frac{C^2_{CO}}{C_{CO_2}}$ im folgenden Zusammenhange steht:

$$P = \zeta \cdot \frac{1+\eta}{\eta^2} = \zeta \cdot K,$$

so würden die Drucke, die man aus den Zahlen von Baur und Glaessner ableiten kann, für gleiche Verhältnisse in demselben Verhältnis stehen, wie die K-Werte, also Abweichungen von etwa 33, bezw. 100 % voneinander ergeben. In dem Temperaturgebiet, welches gerade besondere Wichtigkeit besitzt, zwischen 630° und 730° fehlen zudem Beobachtungen gänzlich. Man kann also von Rechts wegen diese Beobachtungen nicht verwenden, um an unseren Versuchen Kritik zu üben.

Wir wollen aber einmal annehmen, dass die Gleichgewichtsverhältnisse, wie sie die beiden Autoren durch ihren Kurvenzug zum Ausdruck bringen, tatsächlich zu Recht bestünden. Die Temperatur des totalen Gleichgewichtes zwischen den Stoffen C, Fe, FeO, CO und CO_2 wird dann gefunden durch den Schnitt der Kurve von Glaessner und Baur mit der Gleichgewichtsisobare des Sytems C, CO und CO_2, die von Boudouard [1]) bestimmt ist. Von praktischem Interesse sind die Isobaren für Atmosphärendruck und für den Druck von $1/4$ Atmosphäre (für den Hochofen). Die Kombination der beiden Kurven liefert das vollständige Gleichgewicht unter Atmosphärendruck bei 685°, das für $1/4$ Atmosphäre bei 650°.

Demgegenüber stehen unsere direkten Beobachtungen an dem System Fe, FeO, graphitische Kohle, CO und CO_2 mit den Temperaturen 775° und 675°. Also wie es scheint, ein Widerspruch zwischen den Resultaten.

Die Lage der Kohlenstoffgleichgewichtsisobaren ist nun, wie eine Ueberlegung ergibt, stark abhängig von der Art des verwendeten Kohlenstoffes. Wir müssen uns also davon überzeugen, welche Modifikation des Kohlenstoffes Boudouard für seine Untersuchungen benutzt hat. Aus seinen Arbeiten [2]) geht hervor, dass er sich des Einflusses der verschiedenen Formen auf das Gleichgewicht nicht bewusst gewesen ist, dass er das Verhältnis $CO : CO_2$ bald in Gegenwart von CO-Kohle, bald von

1) Bull. de la Soc. Chim. **23**, 140.
2) Bull. de la Soc. Chim. **21**, 465, 713.

Koks und Retortenkohle, bald bei Anwesenheit von Holzkohle zu bestimmen versucht hat. Am meisten hat er die letztere, unter anderen auch für eine von Baur und Glaessner benutzte Gleichgewichtstabelle, verwendet, also nicht graphitischen Kohlenstoff, sondern amorphen. Die Temperaturen von Baur und Glaessner sind also die Gleichgewichtstemperaturen von Eisen, Oxydul und den Gasen in Gegenwart von Holzkohle. Dass diese anders liegen müssen, als die für die Anwesenheit von graphitischer Kohle, ist ohne weiteres klar. Der Widerspruch zwischen den Resultaten ist also hinfällig.

Wir haben mit Holzkohle Messungen nicht vorgenommen, wohl aber mit der ihr nahestehenden amorphen Zuckerkohle, es ist nun von Interesse, deren Gleichgewichtsdruck mit den Werten von Baur und Glaessner zu vergleichen. Wir fanden dort:

für 1 Atmosphäre:

Zuckerkohle 650° Holzkohle (B. u. G.) 685°,

für 1/4 Atmosphäre:

Zuckerkohle 570° Holzkohle (B. u. G.) 650°.

Herr Baur wird mir also wohl zugeben müssen, dass nach Lage der Verhältnisse, wenn wir von dem Viertelatmosphärendruck absehen, die Uebereinstimmung zwischen dem graphisch ermittelten und direkt beobachteten Punkte eine leidlich befriedigende ist. Dass die Holzkohle etwas andere Werte liefert als die Zuckerkohle, ist durchaus verständlich, es dürften wohl auch die einzelnen Holzkohlensorten untereinander verschieden sein, es wird dabei nicht nur die Holzart, aus der sie gewonnen wird, von Bedeutung sein, sondern auch die Temperatur, bei welcher die Verkohlung vorgenommen wurde, und die Dauer des Erhitzens. Welch grossen Einfluss diese Faktoren auf die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffes haben, zeigen die Erfahrungen bei der Fabrikation des schwarzen Schiesspulvers.

Ich hoffe, durch die Aufklärungen die Fachgenossen davon überzeugt zu haben, dass unsere Versuche volles Vertrauen verdienen.

Ja, man könnte sogar noch weiter gehen, und in der angenäherten Uebereinstimmung zwischen Konstruktion und Beobachtung eine Gewähr dafür erblicken, dass wir bei den Versuchen mit den metastabilen Kohlenstoffmodifikationen die ihnen zugehörigen Gleichgewichtsdrucke tatsächlich erreicht haben. Dass wir sie erreichen konnten, liegt wieder an der Versuchsanordnung. Die Erreichung der hohen Drucke wurde durch den Umstand ermöglicht, dass die Gasentwicklung aus den festen Phasen relativ schnell, die Spaltung des Kohlenoxydes in Gegenwart von Eisen dagegen langsam verläuft, wie wir in unserer Abhandlung auf S. 2136 bereits mitgeteilt haben. Die Geschwindigkeit der Umwandlung des Kohlenoxydes in die stabile graphitische Modifikation hängt nun sehr von der Menge des anwesenden Metalles ab, hält man diese auf geringen Beträgen, so kann sich bequem das Gleichgewicht mit der metastabilen Modifikation ausbilden, ohne dass die Umwandlung in Graphit die Messungen stört. Diese Störung setzt erst ein, wenn die anwesende oder gebildete Menge von metallischem Eisen gross wird.

Aus dem Mitgeteilten dürfte hervorgehen, dass die Untersuchungen über die Gleichgewichte des Systems C, CO, CO_2 dringend einer Revision bedürfen, nicht nur im Interesse der Wissenschaft, sondern auch in dem der Technik. Um so erfreulicher ist es, dass A. Smits derartige Messungen in Aussicht stellt. Auch wir sind damit beschäftigt, Material für diese Untersuchungen zu liefern, indem wir die im totalen Gleichgewicht mit Fe, FeO und den verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen befindlichen Gase gasanalytisch untersuchen. Es liegt ja im Interesse der guten Lösung eines Problemes, dass es von verschiedenen Seiten in verschiedener Weise in Angriff genommen wird.

Marburg, den 18. Februar 1906.

(Eingegangen: 20. Februar.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIET DER AKKUMULATORENTECHNIK IM JAHRE 1905.

Von Dr. *Max Roloff* und Dr. *Erich Siede.*

Die Akkumulatorentechnik zeigt im letzten Jahr im wesentlichen dasselbe Bild wie früher: Eine Menge Anmeldungen und Erteilungen von Patenten auf Gitter verschiedener Konstruktion, auf Verbesserungen im Einbau u. s. w. jedoch wenig für Wissenschaft und Technik interessante Ergebnisse. Im Vordergrund des Interesses steht jetzt infolge des plötzlichen Aufschwunges der Automobilindustrie, der früher selbst von den grössten Firmen oft stiefmütterlich behandelte leichte Traktionsakkumulator. Wohl jede grössere Fabrik ist zur Zeit mit der Bearbeitung dieses Problemes beschäftigt. Auf der Automobilausstellung im Landesausstellungspark zu Berlin im April 1905 hatten die Kölner Akkumulatorenwerke neben einzelnen Akkumulatoren auch einige Fahrzeuge ausgestellt, da diese Firma auch die Fahrzeugfabrikation in umfassendster Form aufgenommen hat. Die Akkumulatoren, die sie verwendet, sind ihre Typen W mit etwa

20 Wattstunden pro Kilogramm Batteriegewicht bei 150 Entladungen Lebensdauer und W extra mit 30 Wattstunden bei etwa 100 Entladungen für die positiven und etwas höherer Lebensdauer für die negativen Platten. Jetzt fabriziert die Firma noch die L-Type mit 34 Wattstunden Leistung pro Kilogramm Batteriegewicht. Die Akkumulatorenfabrik A.-G. Berlin-Hagen i. W. hatte zwei Elektromobilbatterieen ausgestellt, die eine für Pufferbetrieb in gemischten Automobilen, die andere für gewöhnlichen Antrieb in Elektromobilen überhaupt. Die Leistung war dieselbe wie bei Gottfried Hagen, wenn die Elemente sich auch im Einbau etwas unterschieden. Die auf der Ausstellung befindlichen Akkumulatoren der französischen Firmen hatten durchschnittlich nur eine Leistung von 20 Wattstunden pro Kilogramm Gewicht.

Die am 1. April 1905 erschienene Nummer des Centralblattes für Akkumulatoren und Elementenkunde (S. 75) brachte einen Artikel von G. Rosset-Paris, betitelt: „Der Akkumulator ‚E. J. A.‘ mit allotropem Blei“[1]). Der Verfasser behauptet hierin, dass es ihm gelungen sei, einen Akkumulator zu konstruieren, der an Leistungen alles bisher Erzielte weit übertreffe. Der Erfinder gibt an, auf Grund von genauen langjährigen Studien zu der Ueberzeugung gekommen zu sein, dass die bisher angewandten Mittel, wie Verminderung des Gittergewichtes, Erhöhung der Porosität der Masse, Erhöhung der Temperatur u. s. w. zur Steigerung der Leistung unzureichend wären. In einer weiteren Arbeit[2]) bespricht er eingehend seine Erfahrungen auf diesem Gebiet und stellt dann eine Formel für die Konstanten einer Zelle auf. Ist n die Anzahl Ampère-Stunden pro Kilogramm Elektrode, a das in Kilogramm ausgedrückte Gewicht des für 1 Amp.-Stunde nötigen Elektrolytes, $B + nb$ = Gewicht des Gefässes = Raumbedarf von 1 kg Elektrode + Raumbedarf des für die Kapazität von 1 kg Elektrode nötigen Elektrolyten, so erhält er yp Amp.-Stunden auf 1 kg Zellengewicht durch die Gleichung:

$$yp = \frac{n}{1 + B + n(a + b)}.$$

Die entsprechende Kurve ist eine gleichseitige Hyperbel, welche parallel zur Achse der n asymptotisch verläuft. Wenn es also auch gelänge, die Kapazität auf 1 kg Elektrode jenseits jeder Grenze wachsen zu lassen, so würde sich nach Rosset die Kapazität auf 1 kg Gesamtgewicht immer weniger erhöhen.

Verfasser sucht an einer Reihe von Beobachtungen diese Behauptung zu beweisen. Er ist nun zu dem Schluss gekommen, dass nur die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch ein anderes Mittel als Steigerung der Temperatur, und eine Verringerung der Gleichgewichtskonstante des elektrochemisch wirksamen Paares eine höhere Leistung der Zelle erzielen könnten. Rosset will nun im Jeantaudschen Laboratorium eine neue Modifikation des Bleies entdeckt haben, die diesen Forderungen vollkommen entspricht. Dieses allotrope Blei hat eine grössere Reaktionswärme, eine Eigenschaft, die im Sammler eine Erhöhung der EMK um mehr als 5 % bedingt bei gleicher Konzentration der Schwefelsäure, ein geringeres spezifisches Gewicht und ein nur halb so grosses elektrochemisches Aequivalent; es ist also eine einwertig auftretende Modifikation des Bleies. Wie Rosset zu der neuen Modifikation gekommen ist, sagt er nicht.

Messungen, die an Zellen nach seinem System im Laboratoire Central d'Electricité vorgenommen wurden, ergaben auf

9,27 kg Gewicht 25 Amp. × 7 Stunden 36 Minuten = 193 Amp.-Stunden,
11,70 kg Gewicht 36 Amp. × 6 Stunden 34 Minuten = 237 Amp.-Stunden.

Dabei waren die Zellen nach Aussage des Erfinders bereits mehrere Male geladen und entladen.

Die Spannung betrug bei einer Säuredichte von 1,31 länger als 3 Stunden während der Entladung 2 Volt. Die Ruhespannung betrug durchschnittlich 2,28 Volt.

Durchschnittlich wurden von bereits gebrauchten Elementen 41,2 Wattsunden pro Kilogramm geleistet.

Von anderer Seite an solchen Zellen angestellte Versuche haben Unterschiede gegenüber gewöhnlichen Bleiakkumulatoren in keiner Weise ergeben. Es ist auch von vornherein klar, dass selbst, wenn Rosset eine neue energetisch höherwertige Modifikation des Bleies gefunden hätte, diese bei der Wiederaufladung in die alte gewöhnliche Form übergehen müsste. Ueberhaupt scheint es, dass die ganze Angelegenheit sich im Sande verläuft. Bis jetzt sind diese Zellen noch nicht auf dem Markt erschienen, was bei solcher umwälzenden Neuerung sicher in kürzester Frist zu erwarten gewesen wäre. Auch sind weitere Publikationen über diese Neuerung bisher nicht erfolgt.

In Amerika wird augenblicklich für einen neuen Akkumulator viel Reklame gemacht. Es ist dies der Bijur „High Duty“-Akkumulator, der von der General Storage Battery Co. auf den Markt gebracht wird.

Derselbe ist das Ergebnis mehrjähriger Bemühungen Joseph Bijurs und des Dr. J. S. Wells. Die alte Kombination Blei—Schwefelsäure ist bei diesem Sammler zwar beibehalten,

1) Siehe die kurze Erwähnung des Akkumulators Z. f. Elektroch. **12**, 40.
2) Centralbl. f. Akkumulatoren **1905**, 179.

jedoch weicht die Platte in Plan und Konstruktion von anderen ab[1]).

Die Ideale des Akkumulatorentechnikers: feste Struktur, Vermeidung der Deformation, vollkommene Diffusion der Säure, Festigkeit der wirksamen Masse, grosse spezifische Kapazität, Nutzeffekt u. s. w. suchte der Erfinder dadurch zu erreichen, dass er eine Platte mit kleinen unterteilten Stücken schuf, die fest an einen gut leitenden Träger angelötet waren und sich ungehindert ausdehnen konnten. Zur Herstellung der Platten musste der Erfinder eine neue Maschine und auch ein neues Formationsverfahren ersinnen. Die Platten selbst bestehen aus einer Anzahl Roste aus reinem Blei. Diese werden untereinander und mit einem starren Rahmen aus Antimonblei zusammengelötet (siehe Fig. 83).

Fig. 83.

An jedem Ende des Rostes ist ein Raum für seine Verlängerung durch Ausdehnung vorhanden. Man erhält also eine Platte mit einem nicht oxydierbaren Träger aus Hartblei, auf dem die wirksame Masse fest verankert ist. Die Roste bestehen aus einer Zahl kleiner Oeffnungen oder Zellen, die von einer Elektrodenfläche bis zur anderen offen sind. Nach der Formation füllt das Superoxyd die Oeffnungen der kleinen Zellen der Platte vollständig aus. Die Rippen nehmen dann eine schwach elliptische Form an. Geht die Oxydation weiter, so wächst die Masse längs der beiden Achsen der Ellipse und lässt auch bei vollständiger Oxydation einen kleinen Schlitz frei, durch den der Elektrolyt zirkulieren kann. Das Werfen soll bei dieser Platte unmöglich sein, ebenso Sulfatation, da die leichte Diffusion der Säure jede Konzentrationserhöhung in den Poren ausgleicht. Die Fabrikanten behaupten ferner, dass auch infolge der schnellen Säurediffusion die Elemente bei einer Spannung von 2,4 bis 2,5 Volt anstatt der 2,7 Volt, die sonst erforderlich sind, völlig aufgeladen werden können.

[1]) Vergl. auch die Figur Z. f. Elektroch. **11**, 967.

Hierzu ist zu bemerken, dass jetzt überhaupt alle Grossoberflächenpositiven ohne Kern, d. h. mit durchgehenden Oeffnungen gegossen werden, und dass die Zusammensetzung grosser Platten aus kleinen Stücken schon weit früher versucht wurde, um die Krümmung zu verhindern. Wegen der erforderlichen nutzlosen Trägerflächen zwischen den Teilen hat man dieses Prinzip längst aufgegeben. Etwas Neues ist durch die Erfindung also durchaus nicht gegeben.

Eine neue Gitterkonstruktion hat sich auch William Gardiner (Engl. Patent Nr. 27905) schützen lassen. Die wirksame Masse soll am Herausfallen und Auswaschen durch den Elektrolyten beim Rütteln der Zellen gehindert werden. Ferner will er der Berührung des Elektrolyten eine möglichst grosse Fläche bieten bei möglichst geringem Metallgewicht. Er sucht dies durch ein sehr dünn ausgewalztes, dicht perforiertes Bleiblech zu erreichen, das er dann in eine Anzahl Falten legt. Die beiden Enden werden dann zusammengelegt und verschmolzen, so dass der mittlere Teil nach aussen gekrümmt bleibt. Nun schmilzt man eine Fahne an und schmilzt die benachbarten Falten an einer Anzahl von Punkten zusammen. Bei der Formation entsteht auf beiden Seiten in den Falten Superoxyd, das durch letztere sehr stark zusammengepresst wird. Auch diese Art der Plattenkonstruktion ist früher bereits ausgeführt, aber wegen der hohen Herstellungskosten wieder verlassen worden.

Um die Stäbe der Masseträger vor der Korrosion zu bewahren, hat M. Heisser (Amerik. Pat. Nr. 794501) ein neues Gitter konstruiert. Ein Rahmen wird von einer Anzahl paralleler, horizontaler Stäbe durchsetzt, die im Querschnitt ⋁⋁-förmige Gestalt haben. Die Ränder der Stäbe bilden scharfe Kanten. Die Stäbe sind so leicht und dünn wie möglich und werden deshalb durch mit ihnen zusammengegossene diagonale Querstäbe versteift. Die als Masseträger dienenden horizontalen Stäbe kommen also nur an ihrer scharfen Kante mit dem Elektrolyten direkt in Berührung.

Gardiner (Engl. Patent Nr. 27862) legt zwei Platten mit diagonalen Rippen aufeinander. Letztere sind nach innen zu dreikantig gestaltet. Zwischen die beiden Platten kommt die Masse, beide Träger werden dann durch einen Niet vereinigt und an den Kanten verschmolzen. Die diagonalen Rippen sind dann so angeordnet, dass sie bei der fertigen Elektrode kreuzweise zueinander verlaufen. Dadurch wird die Masse ziemlich fest gehalten.

Eine originelle Methode zur Herstellung von Grossoberflächenplatten hat Franz Hobel sich patentieren lassen (D. R.-P. Nr. 160022). Der Grundgedanke besteht darin, die Rinnen eines gerippten Bleikörpers mit einer Paste von bestimmter Zusammensetzung auszufüllen (z. B. Pech, kohlensaures Natron, Schwefel), die denselben Druckwiderstand wie Blei hat, und diesen Körper durch ein enges Mundstück zu pressen. Dadurch entsteht ein dem Querschnitt nach verkleinerter Körper, der jedoch eine grössere Oberflächenentwicklung besitzt, wenn man die Paste entfernt. Wollte man einen Rippenkörper durch ein gezahntes Mundstück pressen — ohne Anwendung von Füllmaterial —, so wäre ein bedeutend grösserer Druck notwendig, als bei diesem Verfahren. Ausserdem sind genügend starke Zähne schwer herzustellen. Um Akkumulatorenplatten herzustellen, geht der Erfinder von einem grösseren Pressblock aus, der bereits mit relativ groben, horizontal und vertikal verlaufenden Rippen versehen ist. Die Rinnen werden dann mit Füllmasse ausgefüllt und der Block wird durch ein enges Mundstück gepresst. So entsteht schliesslich ein mehrere Millimeter breites und mehrere Centimeter langes Band.

Die Vertikalrippen sind feine Lamellen geworden, die Querrippen bilden massive Zwischenstücke. Aus letzteren werden dann die Fahnen ausgestanzt. So hübsch auch dieses Verfahren ist, kann man doch wohl kaum der Behauptung des Erfinders glauben, dass es den Vorzug der Billigkeit hat. Grössere Platten nach diesem Verfahren herzustellen ist nicht gut möglich. Die vom Erfinder besonders betonte leichte Vermehrung der Entwicklung (bis auf das 50fache) der linearen Oberfläche hat auch wenig Zweck, da man über eine neunfache Entwicklung praktisch nicht hinausgehen kann, indem die Säurediffusion in den engen Spalten behindert wird.

E. A. Sperry (Amerik. Pat. Nr. 773685) stellt Bleikarbonat durch Fällen oder elektrolytisch her und röstet es, so dass ein Gemisch von 10 Teilen PbO und 12 Teilen Pb_3O_4 entsteht. Damit pastiert er Gitter direkt oder besser noch mit einem Zusatz von Ammoniumsulfat. Dann löst er letzteres mit Wasser heraus, wodurch die Masse erhärtet und die Zuleitungsporen für den Elektrolyten freigelegt werden.

Von Neuerungen auf dem Gebiete der Formation ist in erster Linie das Patent von Dr. Diamant zu nennen (D. R.-P. Nr. 157195). Während Diamant früher der Formierflüssigkeit unmittelbar Methyl- und Aethylalkohol oder deren Oxydationsprodukte Ameisensäure und Essigsäure zusetzten, behandelt er jetzt diese Verbindungen zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure, bezw. deren Anhydrid und erhält so Sulfo-, resp. Oxysulfosäurederivate des Methans. Diese Verbindungen werden der Formierflüssigkeit zugesetzt, wie der Erfinder behauptet, mit gutem Erfolge. Ausserdem sind diese Zusätze leicht aus den formierten Platten vollständig zu entfernen. Da nur geringe Mengen notwendig sind, hat auch das Verfahren den Vorzug grosser Billigkeit. — Henry Leitner (Engl. Pat. Nr. 6792) schlägt vor, die Platten für die Formation durch Behandlung im Elektrolyten von verdünnten Alkalisulfatlösungen, denen Spuren bleilösender Stoffe zugefügt sind, vorzubereiten. Der Elektrolyt soll 2 % Natriumsulfat und auch etwa 2 % Chloride enthalten. Bessere Resultate (Engl. Pat. Nr. 14128) hat er jedoch noch erhalten, wenn er statt der Salze ihre freien Säuren in entsprechenden Gewichtsmengen verwendete. Bei dieser Behandlung ist darauf zu achten, dass die Temperatur 30° nicht übersteigt. Danach müssen die Platten gut ausgewässert werden, worauf man sie in Schwefelsäure weiter formiert. Sperry (Amerik. Pat. Nr. 791795) überzieht Masseplatten mit einer schützenden Hülle von Pyroxylin, um das Ausfallen der Masse zu hindern. Er hat Hartbleigitter mit grossen Maschen, in die er die mit Pyroxylingewebe überzogenen Massekuchen einlegt. Dadurch soll die Masse auch weniger empfindlich gegen Stösse sein. Achille Meygret (Amerik. Pat. Nr. 776192) taucht Masseplatten in eine Lösung von Cellulosetetraacetat allein oder im Gemisch mit Butyrat. Der Ueberzug ist dann elastisch und widersteht dem Angriffe des Elektrolyten; er wird dann noch mit feinen Nadeln perforiert.

Ein zu straffes Anspannen des Ueberzuges sucht er dadurch zu verhindern, dass er die Platten vorher in eine dickflüssige Lösung von Saccharose taucht. Der Elektrolyt löst dann die Saccharose wieder heraus und macht die Masse porös, so dass die Gefahr einer Zerstörung der Tetracetathülle beim Quellen der Masse vermieden wird.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 1. März 1906:

12k. W. 23822. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Ueberleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf; Zus. z. Anm. W. 21257. H. C. Woltereck, London. 29. 4. 05.

12p. H. 35438. Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat. F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel. 30. 5. 05.

12o. B. 37943. Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22. 8. 04.

12q. C. 13783. Verfahren zur Herstellung eines Wismuttannats, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 13. 7. 05.

48a. P. 16777. Als Träger des Elektrolyten und gleichzeitig als Anode dienende Vorrichtung zur Ausführung galvanischer Arbeiten. S. Palinski und A. Maciejewski, Lemberg. 5. 1. 05.

Vom 5. März 1906:

12h. M. 28023. Verfahren zur Behandlung von Gasen, Dämpfen oder dergl. mit elektrischen, zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden Entladungen. F. de Mare, Brüssel. 22. 9. 04.

12i. B. 37264. Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus Generatorgas unter Benutzung einer alkalischen Absorptionslösung. E. A. Behrens und J. Behrens, Bremen. 25. 5. 04.

12o. C. 12182. Verfahren zur Darstellung von *o*-Nitro-*o*-amino-*p*-acetaminophenol. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 21. 10. 03.

12o. M. 26190. Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässeriger, event. salzhaltiger Essigsäure. L. Marckwald, Bitterfeld. 4. 10. 04.

12o. R. 20886. Verfahren zur Darstellung von Harnstoff. The Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, V. St. A. 9. 3. 05.

12p. C. 13534. Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtobenzaldehydin- und 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 6. 4. 05.

12p. F. 19586. Verfahren zur Darstellung von *cc*-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8. 12. 04.

12p. M. 26917. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkyliminobarbitursäuren; Zusatz zu Patent 156384. E. Merck, Darmstadt. 10. 2. 05.

21b. E. 9657. Elektrischer Sammler mit doppeltem, durch einen luftdicht abgedeckten Zwischenraum getrenntem Kasten für Unterseeboote. Electric Boat Company, New York. 8. 12. 03.

22f. T. 10077. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiss. C. P. Townsend, Washington. 12. 12. 04.

Vom 8. März 1906:

12e. Sch. 21551. Vorrichtung zur Reinigung von Hochofengasen und dergl. Louis Schwarz & Co., Dortmund. 1. 2. 04.

12i. D. 15948. Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M. 3. 6. 05.

12p. F. 19997. Verfahren zur Darstellung einer *o*-Oxychinolinsulfosäure. Franz Fritzsche & Co., Chemische Fabrik, Hamburg. 25. 3. 05.

12q. S. 20378. Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtolen. F. Sachs, Berlin. 7. 12. 04.

21c. M. 27599. Flüssigkeitswiderstand zum Anschluss von Kabeln, Motoren oder Generatoren an Hochspannungsnetze. Maschinenfabrik Oerlikon, Oerlikon, Schweiz. 27. 1. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 26. Februar 1906:

12q. 169746. Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 8. 10. 03.

12q. 169787. Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 8. 10. 03.

12q. 169819. Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 8. 10. 03.

21b. 169951. Vorrichtung zum Feststellen von Sammlerzellen in ihren Gestellen mit in geeignete Nuten eingreifenden Zapfen. Th. A. Edison, Llewellin Park, V. St. A. 11. 12. 04.

21c. 169823. Schalteinrichtung für Sammlerbatterieen, insbesondere für Telegraphenanlagen. K. Wallitschek, Wien. 7. 7. 04.

32a. 169958. Verfahren und Vorrichtung zum Blasen von Quarzglasgegenständen. J. F. Bottomley, Wallsend-on-Tyne, Engl., R. S. Hutton, Manchester und A. Paget, North Cray, Kent, Engl. 14. 3. 05.

Vom 5. März 1906:

12o. 170045. Verfahren zur Darstellung von Amidoarylacidylamidonaphtolsulfosäuren. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 1. 6. 02.

12q. 170108. Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin und Chrysazin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 4. 03.

48d. 170085. Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. 20. 10. 03.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 1. April 1906.

Kl. 18. Elektrostahl, G. m. b. H., Remscheid-Hasten. Verfahren zur Erzielung an Metalloxyden armer Schlacken bei der Flusseisenerzeugung im Herdofen. Den sich bildenden Schlacken wird Calciumcarbid oder Siliciumcarbid oder eine Mischung beider Stoffe in einem sich nach dem Gehalt der Schlacken an Kalk oder Kieselsäure richtenden Verhältnis zugesetzt. (Angemeldet 25. 4. 05.)

Kl. 40. N. H. M. Dekker, Paris. Rotierender elektrolytischer Apparat zur Aufbereitung von Erzen. Die Elektroden sind parallel zur Drehungsachse an den Wänden befestigt und derart dimensioniert, dass an den Stirnwänden des Behälters Zwischenräume gebildet werden, in denen ein oder mehrere Rohre zur kontinuierlichen Abfuhr der entwickelten Gase feststehend angeordnet sind. (Angemeldet 16. 1. 05.)

Kl. 40c. E. Nicolas, Kharkoff (Russland). Verfahren zur Herstellung einer Legierung. 95 bis 100 Gewichtsteile Rohkupfer, $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ Gewichtsteile Aluminium, $^1/_2$ bis 1 Gewichtsteil Nickel, 15 Gewichtsteile phosphorhaltiges Kupfer und $^1/_4$ bis $^1/_2$ Gewichtsteil Antimon werden nacheinander eingetragen, und zwar nachdem das vorherige Metall, bezw. Metallgemisch gut verschmolzen ist.

Einspruchsfrist bis 15. April 1906.

Kl. 12d. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Elektrischer Ofen zur Ausführung von Gasreaktionen mittels elektrischer Flammenbogen. Rings um eine rotierende, im wesentlichen scheibenförmig gestaltete Elektrode sind feststehende Elektroden angeordnet, wodurch Lichtbogen erzeugt werden, die durch die heftige Bewegung der zu behandelnden Gase selbst über den Umfang der rotierenden Elektrode ausgebreitet werden. (Angemeldet 30. 12. 04.)

Kl. 21b. Th. Mann, K. Göbel und W. Hansel, Duisburg. Zink-Kohlenelement für Starkstrom mit einer Zinkelektrode von verringerter Angriffsfläche und mit einer Kohlenelektrode, deren wirksame Oberfläche durch Anbringung von Rillen, Löchern oder dergl. vergrössert ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Verringerung der Angriffsfläche der Zinkelektrode durch in diese eingefügte, gleichmässig über die Oberfläche verteilte Isolationsmassen bewirkt ist und die linearen Abmessungen der einander zugekehrten Seiten der Elektroden gleich gross oder doch nur sehr wenig voneinander verschieden sind. (Angemeldet 22. 12. 02.)

Kl. 32. F. Moldenhauer, Berlin. Verfahren zur Vereinigung von Glasstücken, insbesondere von Glasplatten oder dergl. auf galvanischem Wege. Die Glasstücke oder Glasplatten werden in bekannter Weise auf galvanischem Wege völlig oder teilweise mit Metallrändern versehen und vorläufig so zusammengestellt, dass die Metallränder elektrisch leitend miteinander in Verbindung stehen, worauf die Metallränder durch galvanische Metallablagerung in einem elektrolytischen Bade zu einem einheitlichen und endgültigen Rahmenwerk verbunden werden. Ausführungsform des Verfahrens: die Glasstücke oder Tafeln werden nur teilweise am Umfange mit Metallrand versehen und so vorläufig zusammengestellt, dass je Metallrand an Glasrand anliegt, die Metallränder aber mit ihren Enden in leitender Berührung stehen. (Angemeldet 12. 4. 05.)

Kl. 75. Chemisch-technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., Charlottenburg. Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus Bicarbonatlösungen. Die einem Erhitzer kontinuierlich in vorgewärmtem Zustande zugeführten Bicarbonatlösungen werden dort vollständig unter Aufrechterhaltung der Zersetzungstemperatur des Bicarbonats in Schaum übergeführt und behufs Zerfalles abgekühlt. (Angemeldet 17. 2. 05.)

Ungarn.

Patentanmeldungen.

P. 1934. B. Platschik, Paris. Elektrischer Ofen.

A. 896. K. B. Askew, Chicago. Elektrische Sammlerbatterie. 12. 9. 05.

O. 379. L. E. Oppermann, London. Neuerung an sekundären elektrischen Elementen. 4. 9. 05.

H. 2443. A. Wolf & Co., Frankfurt a. M. (als Rechtsnachfolger des A. Heil, Frankfurt a. M.). Thermoelektrischer Ofen. 29 9. 05.

A. 898. Akkumulatoren-Fabrik, A.-G., Berlin. Verfahren zur Erhöhung der Kapazität elektrischer Sammler. 14. 9. 05.

P. 1855. A. Piolunowsky, Hyon-Ciply. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Kalium-, Natrium- und Baryumcarbonat. 13. 6. 05.

H. 2408. D. Helbig, Rom. Verfahren und Apparat zur Oxydation des atmosphärischen Stickstoffes auf elektrischem Wege. 5. 8. 05.

Sch. 1388. F. O. Schnelle, Frankfurt a. M. Verfahren zur elektrischen Ladung von Scheidevorrichtungen für elektrostatische Aufbereitung. 27. 9. 05.

U. 163. J. Ungar, Wien. Metallschmelzofen. 23. 7. 05.

S. 3273. Siemens & Halske, Berlin. Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetall.

H. 2489. A. Hesse, Berlin. Verfahren zur Darstellung magnesium-organischer Verbindungen der Pinen-Haloïdhydrate.

C. 1253. C. Claessen, Berlin. Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken.

C. 1264. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Borneol.

E. 1010. E. Enke, Kattowitz. Verfahren der Sulfatisierung von Erzen und Hüttenerzeugnissen aller Art durch Verschmelzen mit Sulfaten.

B. 2923. Chemisch-Technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. Verfahren, die elektrische Isolationsfähigkeit des Marmors zu erhöhen.

P. 1936. Pflüger-Akkumulatoren-Werke, A.-G., Berlin. Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen, von einer Schutzhülle umgebenen Stücken zusammenzusetzen.

Einspruchsfrist bis 27. März 1906.

B. 3228. J. B. Bessey, London. Verfahren zur Herstellung eines Brennmaterials aus Torf mit Hilfe des elektrischen Stromes.

B. 3245. A. G. Betts, Troy. Elektrischer Leiter.

Einspruchsfrist bis 10. April 1906.

H. 2474. H. Howard, Brooklyn. Ofen zum Rösten und Entschwefeln von Erz.

W. 1831. Weldite Limited, Liverpool. Verfahren zur Herstellung geschmolzener Metalle und Legierungen aus Oxyden und anderen Verbindungen.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. of phys. Chem. 9 (Juni), 477—503. Hamilton Perkins Cady. Concentration Cells in Liquid Ammonia. Von allen Formeln über die EMK von Konzentrationsketten gilt nur diejenige von Helmholtz, die die EMK aus der Dampfspannung berechnet, exakt, die anderen setzen alle die Gültigkeit der Gasgesetze voraus. Obgleich wegen der viel kleineren Dissociationskraft des flüssigen NH_3 gegenüber dem Wasser, und wegen der entsprechend geringeren Dissociation in ersterem die Anwendbarkeit der Gasgesetze noch zweifelhafter ist, begnügte sich Verf. doch mit einer Prüfung der Nernstschen Formel, weil sich derjenigen der Helmholtzschen Dampfspannungsformel grosse experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellen. Es gelang dementsprechend auch nur eine qualitative Bestätigung der Potentialformeln, z. B. wurde erwiesen, dass das Potential logarithmisch von der Ionenkonzentration abhängt, dass es sich bei Konzentrationsketten mit zweiwertigen Kationen nur um die Hälfte des bei einwertigen Kationen gültigen Wertes ändert,

wenn die Konzentration um eine Zehnerpotenz geändert wird u. s. w.

Die Messungen geschahen unterhalb des Kochpunktes der NH_3-Lösung, also unter -33^0. Aus der komplizierten Apparatur sei nur hervorgehoben, dass das sorgfältigst gereinigte und verflüssigte NH_3 erst in ein Gefäss gelangte, wo in ihm das für die Messung zu benutzende Salz gelöst wurde und wo gleichzeitig die Leitfähigkeit der Lösung gemessen werden konnte. Von da aus gelangte die Lösung in das eigentliche Messgefäss. Fig. 84 gibt einen Anhalt über die Art dieses Gefässes; eine Reihe von Zu- und Abführungsröhren sowie das eingesetzte Ni-Fe-Thermoelement für die Temperaturmessung sind fortgelassen. In dem Vakuumbecher befindet sich unter niedrigem Druck siedendes NH_3, um eine Temperatur unter -33^0 herzustellen. Darin befindet sich der Behälter mit der konzentrierten Lösung, in den von der Heizflüssigkeit aus ein Trichter mit Amalgam als eine Elek-

Fig. 84.

trode hineinragt. In diesem Behälter steht wiederum ein Reagenzglas mit zwei Löchern, eins im Dampfraum, eins in der Flüssigkeit, letzteres mit einem Wattepfropfen verstopft. Auf dem Boden des Reagenzglases befindet sich die andere Elektrode (ebenfalls Amalgam). Die Ableitungen von den Amalgamelektroden werden durch Platindrähte besorgt. Die Konzentrationen werden aus der Menge des gelösten Salzes und dem Volumen berechnet.

Zuerst wurde die bekannte Nernstsche Formel für Konzentrationsketten

$$E = 0{,}000198\, T \cdot \log \frac{c_1}{c_2}$$

geprüft, die bekanntlich voraussetzt, dass die Ionenkonzentrationen den osmotischen Drucken proportional sind. Die gemessenen Ketten waren:

$$Na\text{-Amalgam} \mid \underset{c_1}{NaNO_3} - \underset{c_2}{NaNO_3} \mid Na\text{-Amalgam}$$

$$Na\text{-Amalgam} \mid \underset{c_1}{NaCl} - \underset{c_2}{NaCl} \mid Na\text{-Amalgam}$$

$$\text{Silber} \mid \underset{c_1}{AgNO_3} - \underset{c_2}{AgNO_3} \mid \text{Silber}$$

Die Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,5 und 0,00001. Durchgängig wurden die Potentialdifferenzen um 10 bis 20% zu niedrig gefunden, was zu erwarten war, da die Dissociation in den konzentrierten Lösungen sehr unvollständig ist. Ueberall zeigte sich, dass die EMK sich logarithmisch mit dem Konzentrationsverhältnis ändert, und die gefundenen Werte waren sehr gut reproduzierbar. Nun sind die Ionenkonzentrationen proportional der Leitfähigkeit und umgekehrt proportional dem Widerstande R; setzt man dies ein, so erhält man:

$$E = 0{,}000\,198\, T \log \frac{R_2}{R_1};$$

es war anzunehmen, dass diese Formel bessere Resultate liefert. Die Widerstände waren vorher gemessen (siehe oben). Exakt ist auch diese Formel nicht, da die Ueberführung von undissociiertem Salz ebenfalls Arbeit bedingt. Die Uebereinstimmung der aus der Formel berechneten mit den beobachteten Werten ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Methode gut, wie folgende Tabelle beweist ($T = 235^0$).

c_1	c_2	EMK berechnet	EMK beobachtet
$NaNO_3$-Zelle			
0,045 8	0,007 48	0,0286	0,0236
0,045 8	0,001 22	0,0559	0,0465
0,011 7	0,001 910	0,0295	0,0276
0,011 7	0,000 312	0,0613	0,0572
0,002 245	0,000 367	0,0314	0,0307
0,002 245	0,000 060	0,0659	0,0603
Silberkette			
0,001 82	0,000 298	0,0306	0,0308
0,001 82	0,000 0487	0,0612	0,0592
0,001 82	0,000 0080	0,0853	0,0845
0,004 54	0,000 743	0,0314	0,0348

Nach der Theorie darf das Anion auf die Grösse der EMK keinen Einfluss haben, was folgende kleine Tabelle bestätigt:

Salz	c_1	c_2	$E_{beob.}$
$NaNO_3$	0,0117	0,00 19	0,0276
$NaCl$	0,0109	0,00 18	0,0273
$NaNO_3$	0,0117	0,00 031	0,0572
$NaCl$	0,0109	0,00 029	0,0562

Von rechts wegen kommt zu diesen Werten noch die EMK der Berührung der beiden Lösungen, die bekanntlich durch den Faktor $\frac{2v}{u+v}$ in die Formel eingeht. Verf. berechnete nach der bekannten Formel

$$E = \frac{2v}{u+v} \frac{RT}{96\,540} \ln \frac{p}{p'}$$

die gemessene Kette. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen sind in flüssigem NH_3:

$Na^\cdot$	$Ag^\cdot$	NO_3'	Cl'
0,001 30	0,001 11	0,001 75	0,001 80

Man sieht, dass $\frac{2v}{u+v}$ grösser ist als 1, weil die Anionen schneller wandern; folglich werden die berechneten Werte noch grösser, die Uebereinstimmung also weniger gut.

Verf. mass nun Ketten mit Zn, Cu, Hg und Pb. Zn und Cu geben unregelmässige Potentiale, dieselben sind zeitlich sehr veränderlich. Die Hg-Salze sind in der Lösung „hydrolysiert". Die besten Werte gab Blei:

$$Pb\text{-Amalgam} \mid \underset{c_1}{Pb(NO_3)_2} - \underset{c_2}{Pb(NO_3)_2} \mid Pb\text{-Amalgam}$$

Die E-Werte wurden nach der zweiten Formel mit $R_2 R_1$ berechnet:

$E_{ber.}$	0,0140	0,0133	0,0270	0,0133	0,0136	0,0278
$E_{beob.}$	0,0138	0,0129	0,0227	0,0138	0,0106	0,0273

Das wichtigste Resultat ist hier, dass wegen der Zweiwertigkeit der Metallionen derselbe Konzentrationsunterschied nur eine halb so grosse EMK gibt als bei einwertigen Metallen, wie die Nernstsche Formel verlangt. So ergab sich für die $Na \mid NaCl$-Kette, wenn das Verhältnis der Widerstände, also der Ionenkonzentrationen 4,04 betrug, die EMK 0,0273, für die $Pb \mid PbNO_3$-Kette bei $R_2/R_1 = 3,99$ der Wert 0,0138 (so gut ist die Uebereinstimmung aber nicht bei allen Versuchen).

Fig. 85.

Verf. bestimmte eine Konzentrationskette ohne Ueberführung nach dem Schema:

Na-Amalg. $\mid NaCl \mid CdCl_2 \mid Cd$-Amalg.
c_1

durch einen Pt-Draht verbunden mit

Cd-Amalg. $\mid CdCl_2 \mid NaCl \mid Na$-Amalg.
c_2

Der Unterschied zwischen dieser Kette und solcher mit Ueberführung

Na-Amalgam $\mid NaCl — NaCl \mid Na$-Amalgam
$c_1 \quad c_2$

ist nach der Formel bekanntlich dem Faktor $\frac{2v}{u+v}$ zu verdanken. Verf. berechnet aus den Messungen die Ueberführungszahl $\frac{v}{u+v}$ und fand Werte zwischen 0,504 und 0,604; aus den früher gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet sich 0,579, also genügende Uebereinstimmung.

Weiter wurden Konzentrationsketten mit gleichem Elektrolyt, aber verschiedener Amalgamkonzentration gemessen. Die sehr einfache Anordnung der Zelle zeigt Fig. 85. Die Formel für die Berechnung solcher Ketten setzt voraus, dass Atom- und Molekulargewicht der Metalle im Amalgam dasselbe ist. Die beobachtete Potentialdifferenz von Alkali- und Erdalkalimetallamalgam war aber höher als sie sich nach dieser Annahme berechnet. Verf. meint, dass die Verdünnungswärme einen störenden Einfluss hat (?). Jedenfalls ist das Lösungsmittel ohne Einfluss auf diese Abweichung, wie folgender Vergleich mit ähnlichen Messungen in Pyridin als Lösungsmittel beweist.

Lösungsmittel	Prozent-Konzentration des Amalgams		$\varepsilon_{beob.}$	$\varepsilon_{ber.}$	$\frac{\varepsilon_{beob.}}{\varepsilon_{ber.}}$
	c_1	c_2			
Ammoniak . .	0,346	0,0346	0,0817	0,0577	1,42
Pyridin . . .	0,460	0,0321	0,0950	0,0674	1,41

Schliesslich wurden noch Oxydations- und Reduktionsketten gemessen, indem den Lösungen $KMnO_4$ und ein Reduktionsmittel zugefügt wurden.

Oxydationsmittel	Reduktionsmittel	$\varepsilon_{beob.}$
0,02 $KMnO_4$	0,1 $HCOONHg$	0,35
0,02 $KMnO_4$	0,1 KJ	0,24
0,02 $KMnO_4$	$Na_2S_2O_3$	0,31

(Franklin, Lawrence in Kansas.) H. D.

BÜCHERSCHAU.

Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Privatdozent Dr. **Julius Meyer**-Breslau. (Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, Band **10**, Heft 10.) 50 Seiten mit 23 Figuren. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 1905. Preis 1,20 Mk.

Diese kurze Darlegung des wichtigsten Inhalts der Phasenlehre wird dem Chemiker um so willkommener sein, als die Literatur dieses Forschungsgebietes immer stärker anschwillt und dementsprechend schwer für jeden zu übersehen ist, der nicht von Anfang an mitgefolgt ist. Nach einer kurzen Entwicklung der Phasenregel wird ihre Anwendung zunächst auf Systeme aus einer, dann solche aus zwei, drei und vier Komponenten entwickelt. Die ersteren beiden einfacheren Fälle werden ziemlich allseitig behandelt, die letzteren komplizierteren nur für einige dahingehörige Beispiele, eine Beschränkung, die ebenso durch die Natur der Sache, wie durch den Zweck der Schrift geboten war.

Die Beispiele sind im wesentlichen den neuesten einschlägigen Untersuchungen entnommen, ihre Auswahl ist recht zweckmässig und trägt wesentlich dazu bei, diese kleine Schrift zu einer nützlichen Bereicherung unserer Literatur zu gestalten. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Lehrbuch der Physik, zum Gebrauch bei Vorlesungen. Von H. A. Lorentz, übersetzt von G. Siebert. I. Band. 480 S. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. Preis 8 Mk., geb. 9 Mk.

Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. Von A. Garbasso. 256 S. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906. Preis 7 Mk., geb. 8 Mk.

RUMÄNIENS KÜNFTIGES PATENTGESETZ.

Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, Wien, VII, Siebensterngasse 1.

Die rumänische Regierung hat am 17./30. Dezember 1905 der Deputiertenkammer ein Patentgesetz vorgelegt, welches mit 70 gegen 4 Stimmen angenommen wurde. Wenngleich dessen Publikation, sowie die nachherige Ausarbeitung der Vollzugsvorschriften innerhalb dreier Monate erst bevorsteht, sei doch schon jetzt der Inhalt des bereits genehmigten Gesetzes in Kürze wiedergegeben.

Das einen 15jährigen, am Tage der Anmeldung beginnenden Schutz zulassende Patentgesetz gewährt nicht nur Erfindungspatente, sondern auch Zusatz-, Verbesserungs- und endlich Einführungspatente. Letztere, welche bekanntlich bereits im Auslande patentierte Erfindungen schützen, können in Rumänien nur innerhalb sechs Monate vom Tage des ersterhaltenen Auslandspatentes erworben werden, dessen Gültigkeitsdauer sie, innerhalb eines Zeitraumes von höchstens 15 Jahren, erreichen können. Abgesehen von der mangelnden Neuheitsprüfung werden auch die auf den Erfindungsgegenstand bezügliche Be-

schreibung, bezw. Zeichnungen — abweichend von den Patentgesetzen fast aller Staaten — nicht dahin untersucht, ob aus denselben das Wesen der Erfindung vollkommen klar und deutlich zu entnehmen ist, womit die im Artikel 3 des Gesetzes ausgesprochene Ablehnung der Garantie seitens des Staates bezüglich der Neuheit der Erfindung zusammenhängt und die Verantwortung hinsichtlich der Tragweite des Schutzbegehrens, sowie die Verpflichtung der richtigen Darstellung des Erfindungsgegenstandes dem Anmelder auferlegt wird.

Zusatzpatente sind, wie beispielsweise in Oesterreich, erhältlich, gelten jedoch, sofern sie nach dem fünften Jahre des Bestehens des Hauptpatentes angemeldet wurden, trotz des früher erfolgten Erlöschens des letzteren volle zehn Jahre. Ist der Inhaber des Hauptpatentes nicht identisch mit dem Anmelder des Zusatzpatentes, so kann ersterer nur mit Bewilligung des letzteren die dem Zusatz zugrunde liegende Verbesserung verwenden.

Die Gültigkeit des Patentes ist von der längstens 30 Tage nach deren Fälligkeit einzuzahlenden Jahrestaxe, ferner von der Ausübung der Erfindung innerhalb vier Jahre im Inlande, welche ausserdem durch weitere zwei Jahre nicht unterbrochen werden darf, abhängig. Weitere Annullierungsgründe sind die nachgewiesene Nichtneuheit des Erfindungsgegenstandes zur Zeit der Anmeldung, sei es durch Vorbenutzung im Inlande, sei es durch vorzeitig veröffentlichte Druckschriften oder der Umstand, dass die Erfindung den Gegenstand eines bereits erloschenen in- oder ausländischen Patentes gebildet hat. Ebenso hinfällig wird das Patent durch den Nachweis, dass die die Grundlage des Patentes bildende Beschreibung, bezw. Zeichnung nicht vollkommen klar und deutlich das Wesen der Erfindung erkennen lassen, indem beispielsweise zur Herstellung des Erfindungsgegenstandes unentbehrliche Einzelheiten verschwiegen oder entstellt erscheinen.

Die Nichtigkeit eines Patentes kann nur durch richterliches Urteil ausgesprochen werden.

Eine wissentliche Patentverletzung verpflichtet, gleich wie die unbeabsichtigte, zum Schadenersatz, wobei erstere ausserdem als Delikt mit einer Geldstrafe geahndet wird. Jede Nachahmung in gewinnsüchtiger Absicht wird als Vergehen mit einer bei Rückfälligkeit zu verdoppelnden Busse von 500 bis 5000 Lei bestraft. Gleichzeitig kann der Gerichtshof provisorisch die Einstellung des Verkaufes der Nachahmungen verfügen, über Wunsch des Patentinhabers die Herstellung derselben, bezw. die Benutzung des geschützten Verfahrens untersagen, sowie dem Kläger gegen Leistung einer Garantie die Beschlagnahme und Versiegelung der beanstandeten Gegenstände gestatten.

Der Patentinhaber ist berechtigt, den Patentgegenstand mit: Brevet de inventiune Regal Roman Nr. .. F. G. G." (königl. rumän. Erfindungspatent Nr. .. ohne Garantie der Regierung) zu bezeichnen ferner seiner Handelsfirma den Titel: „Besitzer eines königl. rumän. Erfindungspatentes ohne Garantie der Regierung unter dem Schutze der Waffen Rumäniens" (B. F. G. G. unsotit de armele Romåniec) beizulegen und geniesst bei erbrachtem Nachweis, dass sein Unternehmen zur ausschliesslichen Erzeugung des Erfindungsgegenstandes gegründet wurde, die Vorteile des Gesetzes zur Förderung der nationalen Industrie.

Die Uebergangsbestimmungen heben Ausländern und im Auslande wohnenden Rumänen gegenüber die beschränkte Frist von sechs Monaten zur Anmeldung von Einführungspatenten auf, sofern die bereits früher im Ausland patentierte Erfindung in Rumänien innerhalb der ersten sechs Monate des Bestehens des Patentgesetzes angemeldet wurde, da sonst nach Ablauf letztgenannter Frist die Erfindung in Rumänien nicht mehr als neu und patentierbar gilt.

Die Uebergangsbestimmungen bieten den ausländischen Fabrikanten und Exporteuren dadurch ganz enorme Vorteile, dass sie die bereits im Ausland patentierten und schon seit Jahren erzeugten Artikel in Rumänien noch rechtsgültig geschützt erhalten können, wodurch ihnen das rumänische Absatzgebiet gesichert ist.

Bezüglich Erfindungen, die Kriegswaffen, Sprengstoffe und andere Verteidigungsmittel betreffen oder dem allgemeinen Wohl dienlich sind, steht dem Kriegsministerium im Einvernehmen mit dem Handelsministerium, bezw. dem letzteren das Enteignungsrecht zu, welches jedoch nicht der Verpflichtung zu einer Entschädigung, deren Höhe in strittigen Fällen entsprechend dem Expropriationsgesetze bemessen wird, enthebt. Gegen die Höhe einer gerichtlich festgesetzten Entschädigung ist eine Beschwerde unzulässig.

Die einlaufenden Patenttaxen werden dem Fonds zur Gründung von Museen, industriellen Agentien im In- und Auslande, sowie zu Ermutigungs-Unterstützungen mittelloser Rumänen verwendet, um letzteren die Erzeugung ihres Erfindungsgegenstandes zu ermöglichen.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Bonn. Dr. E. Mannheim habilitierte sich für Chemie.

Braunschweig. Als a. o. Professor für Mechanik wurde Privatdozent Dr. W. Schlink-Darmstadt berufen.

Groningen. Als Professor der Mathematik wurde Dr. C. von Wisselingh-Amsterdam berufen.

Hannover. Der Begründer der bekannten chemischen Fabrik in Hannover, E. de Haën, feierte sein 50jähriges Doktorjubiläum.

München (Deutsches Museum). Im Museum werden zwei Laboratorien errichtet, eines aus der alchimistischen Zeit stammend, das andere modern eingerichtet. Ebenso wird eine alte Uhrmacherwerkstatt aus dem Schwarzwald und eine moderne Uhrenfabrik aufgebaut, desgleichen zwei Schmieden und zwei Brauereien.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 23. März 1906. Nr. 12. (S. 229—244.)

EIN VERSUCH ZUR DEMONSTRATION DER OSMOSE.

Von *A. Thiel.*

Zur Demonstration osmotischer Erscheinungen eignet sich die Versuchsanordnung von Tammann[1]) sehr gut, auch ohne Anwendung des Schlierenapparates, wenn man recht grosse Konzentrationsunterschiede der Membranogene wählt; es sind insbesondere, wenn man aus einer zur Spitze ausgezogenen Röhre einen Tropfen gesättigter Kaliumferrocyanid-Lösung in verdünnte Kupfersulfat-Lösung austreten lässt, die Verdünnungsschlieren in der Ferrocyanid-Lösung sehr gut zu sehen, da sie wolkenartig in der hellen Flüssigkeit aufsteigen, während die Konzentrationsschlieren in der Kupfersulfat-Lösung als bewegungslose Streifen oder Bänder erscheinen.

Auch für die Projektion des Phänomens für ein grösseres Auditorium dürften die aufsteigenden Schlieren das auffallendere Objekt darstellen.

Sehr deutlich kann man nun das Fortschreiten der Osmose durch die Kupferferrocyanid-Membran durch folgenden Versuch veranschaulichen, den der Verfasser noch nirgends beschrieben, bezw. zur Demonstration der Osmose verwertet gefunden hat.

Lässt man aus einem Tropfglase (einem zur Spitze ausgezogenen, dünnen Glasrohr, dessen weites Ende durch eine Gummikappe verschlossen ist) einen Tropfen kalt gesättigter Ferrocyanid-Lösung in eine verdünnte Kupfersulfat-Lösung austreten und schleudert ihn dann durch eine gelinde Erschütterung ab, so sinkt er zunächst zu Boden. Dort beginnt nun ein rasches Wachstum, dessen möglichst gleichmässigen Verlauf man am besten durch gelegentliches, vorsichtiges Umrühren der Kupfersulfat-Lösung unterstützt; man verhindert auf diese Weise, dass die Membran an dem Boden des Gefässes festhaftet, wodurch ein zu einseitiges Wachstum nach oben und sogar ein vollständiges Durchwachsen der Zelle durch die ganze Lösung hindurch bis an die Oberfläche veranlasst werden kann. Dehnt sich also nun die Zelle in möglichst gleichförmigem Wachstum immer stärker aus, so wird der anfangs sehr grosse Unterschied im Volumgewicht des Zellinhaltes und der äusseren Lösung immer kleiner, und schliesslich wird der Zellinhalt sogar spezifisch leichter als die Kupfersulfat-Lösung. Nach bekannten Prinzipien muss sich die Zelle immer mehr aufrichten, berührt dann den Boden nur eben noch und steigt schliesslich, anfangs langsam, dann immer rascher, auf, wenn das Gewicht der Membran, der „Ballonhülle“, durch den Auftrieb überkompensiert wird. Die Zelle bleibt dann an der Oberfläche der Lösung hängen, bis die zunehmende Verdickung der Membran ein erneutes, endgültiges Untersinken verursacht.

Die Konzentrationsgrenzen der Membranogene, innerhalb deren dieses „Ballonphänomen“ möglich ist, lassen sich leicht aus den Volumgewichten der fraglichen Lösungen und den Isotonieverhältnissen ermitteln.

Wenn man die von Tammann (l. c.) gegebenen Tabellen isotonischer Lösungen zu Grunde legt, so findet man, dass mit einer 0,842 *m-n*-Kupfersulfat-Lösung eine 0,313 *m-n*-Kaliumferrocyanid-Lösung isosmotisch ist. Wenn man gesättigte Ferrocyanid-Lösung anwendet, ergibt sich die obere Grenze für die Kupfersulfat-Lösung zu etwa 0,98 *m-n*. Das Volumgewicht dieser Lösung ist das der gesättigten Kaliumferrocyanid-Lösung, nämlich 1,145. Ein Tropfen gesättigter Ferrocyanid-Lösung sinkt also in allen verdünnteren Kupfersulfat-Lösungen unter. Da nun, wie man durch eine mässige Extrapolation aus den Werten der Tabelle von Tammann berechnen kann, die mit einer 0,98 *m-n*-Kupfersulfatlösung isotonische Ferrocyanid-Lösung nur etwa 0,38 *m-n* ist, so muss ein Tropfen gesättigter Ferrocyanid-Lösung, die 0,61 *m-n* ist, auch in den konzentriertesten Kupfersulfat-Lösungen, in denen er noch untersinkt, wegen der sehr grossen Ueberlegenheit seines osmotischen Druckes schwellen und mithin schliesslich aufsteigen.

Diese günstigen Volumgewichtsverhältnisse bleiben auch in viel verdünnteren Lösungen erhalten. So haben z. B. eine zweiprozentige Kupfersulfat-Lösung und eine 2,15 prozentige Ferrocyanid-Lösung das gemeinsame Volumgewicht 1,0126. Die erstere ist 0,081, die letztere 0,051 *m-n*. Isotonisch ist mit der Kupfersulfat-Lösung aber eine nur etwa 0,031 *m-n*-Ferrocyanid-Lösung. Auch hier ist also die Isotonie noch längst nicht erreicht, wenn die Zelle zu steigen beginnt.

Mit fortschreitender Verdünnung verschiebt sich allerdings das Verhältnis des Auftriebes zum Membrangewicht immer mehr zu ungunsten des ersteren, zumal, da in den nunmehr immer längeren Zeiten, die zur Ausgleichung des Volumgewichtes notwendig sind, die Membran

1) Wied. Ann. **34**, 299 (1888).

sich merklich verstärkt. Hierdurch wird der Konzentration der Kupfersulfat-Lösung auch nach unten zu eine Grenze gesetzt.

Das Phänomen ist mit Sicherheit in einigen Minuten zu beobachten, wenn man kalt gesättigte Kaliumferrocyanid-Lösung und 0,5 *m-n*-Kupfersulfat-Lösung anwendet. Gelegentliches Misslingen des Versuches infolge Festhaftens der Zelle am Boden wird reichlich aufgewogen durch die dann besonders überraschende, formenreiche Entwickelung der Zelle durch Sprossungen, Ausstülpungen und Verästelungen, die an organisierte Materie erinnert.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den 26. Februar 1906.

(Eingegangen: 27. Februar.)

EINIGE BEMERKUNGEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG UND ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN DER VANADO- UND VANADISALZE.

Von *T. F. Rutter.*

Die Notizen von Stähler und Wirthwein[1]) über die Darstellung einiger Verbindungen des dreiwertigen Vanadins und die Arbeit von Chilesotti[2]) veranlassen mich, einige vorläufige Ergebnisse einer Arbeit jetzt mitzuteilen. Gelegentlich einer auf Veranlassung von Prof. Dr. Luther unternommenen Untersuchung über die Oxydation der zwei-, bezw. dreiwertigen Stufe des Vanadins, insbesondere durch Sauerstoff, nahm ich dazu Anlass, die Darstellungsweise der beiden Stufen zu prüfen. Die elektrolytische Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadosulfat nach Piccini und Marino[3]) gelingt leicht, nicht gelungen ist mir bisher die Herstellung des festen Salzes. Da, wie bekannt, eine sauere Vanadosalzlösung freiwillig Wasserstoff entwickelt und da diese Wasserstoffentwicklung nach meiner Erfahrung durch Platin bedeutend begünstigt wird, so ist die Verwendung einer Platinelektrode, wie leicht ersichtlich, nicht sehr zweckmässig.

In der Tat gelingt die Reduktion mittels einer Quecksilberelektrode wegen der grossen „Ueberspannung" weit leichter. Insbesondere gelingt es leicht, bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak das feste Doppelsalz

$$VSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$$

in beliebigen Mengen in kurzer Zeit herzustellen. Die von Piccini und Marino mitgeteilten stark reduzierenden Eigenschaften dieser Salze konnte ich bestätigen[4]); ich füge noch folgende Beobachtungen hinzu: Die saure Vanadosalzlösung hat die Eigenschaft, Bromsilber glatt zu reduzieren; es ist beabsichtigt, auf das Studium dieses Vorganges in seinen Verwendungen in der Photographie einzugehen. Zur Nachweisung des Vanadosalzes kann man sich nach Piccini und Marino des schwefelsauren Kupfers bedienen, das augenblicklich einen roten Niederschlag von metallischem Kupfer hervorruft. Noch besser zeigte sich schwefelsaures Silber, das auch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag erzeugte, nachdem Kupfersulfat versagt hatte. Die Empfindlichkeit dieses Vorganges wird durch Kupfersalzzusatz beträchtlich vergrössert; auch Spuren des Vanadosalzes lassen sich dadurch nachweisen, dass man der mit schwefelsaurem Silber versetzen Lösung einen Tropfen Kupfersulfat zusetzt.

Bemerkenswert ist, dass die Empfindlichkeit der Reaktion von der Reihenfolge des Vermischens abhängt.

Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, dass die Herstellung der Vanadosalzlösung durch die Anwendung einer Quecksilber- wie auch einer Bleielektrode wegen der „Ueberspannung" begünstigt, durch die Anwendung einer Platinelektrode beeinträchtigt wird. Will man also nur das dreiwertige Vanadinsalz elektrolytisch herstellen und die Entstehung des zweiwertigen Vanadosalzes vermeiden, so ist klar, dass die Anwendung einer Elektrode von grosser „Ueberspannung", z. B. einer Quecksilber-, bezw. Bleiquecksilberelektrode zu verwerfen ist. Man ist dann gezwungen, um die Bildung beträchtlicher Mengen Vanadosalz zu vermeiden, den Fortschritt der Reduktion durch Titrieren mit übermangansaurem Kalium zu verfolgen, wie es Stähler und Wirthwein tun. Um selbsttätig die Reduktion zu der zweiwertigen Stufe auszuschliessen, ist es, wie ich gefunden habe, weit zweckmässiger, in diesem Falle eine platinierte Platinelektrode zu verwenden. Es tritt keine nachweisbare Menge Vanadosalz auf, und die Kontrolle der Reduktion durch Titrieren ist überflüssig. Dass platiniertes Platin die Bildung von Vanadosalz zu verhindern vermag, geht aus folgender Erscheinung hervor: taucht man eine solche Elektrode in eine Vanadosalzlösung ein, so findet ein heftiges Aufbrausen des plötzlich entwickelten Wasserstoffes statt, und die

1) Berl. Ber. **38**, 3978.
2) Z. f. Elektroch. **12**, 146.
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 55.
4) Vanadosalze sind übrigens keineswegs die einzigen, die im stande sind, in saurer Lösung Kupfersulfat zu metallischem Kupfer zu reduzieren. Nach Versuchen von Herrn Mickie im hiesigen Laboratorium haben auch Uranosalzlösungen die gleiche Eigenschaft, ferner auch Chromosalzlösungen.

violette Farbe des Vanadosalzes geht in die grüne des Vanadisalzes über.

Auch das dreiwertige Vanadisalz wird in saurer Lösung durch Sauerstoff oxydiert. Kupfersulfat wird dagegen nicht zu Kupfer reduziert, wohl aber wird die Oxydation des dreiwertigen Vanadins mittels Silbersulfats, bezw. Sauerstoffs durch Gegenwart von Kupfersalz sehr stark beschleunigt.

Physikalisch - chemisches Institut, Leipzig, März 1906.

(Eingegangen: 9. März.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ELEKTROMETALLURGIE DES EISENS UND DER EISENLEGIERUNGEN.

(Fortsetzung von S. 31.)

Eine Demonstration des Ruthenburgschen Agglomerationsverfahrens ergab nach dem Berichte von E. Haanel weder eine wesentliche Erzreduktion, noch das erwartete Zusammenbacken. Ausführlicheres hierüber ist bereits mitgeteilt [1]).

Dem Berichte der kanadischen Kommission sind noch Abhandlungen und theoretische Berechnungen über Kraftaufwand, Kostenvorteile beigefügt, von H. Harmet über sein elektrisches Erzreduktionssystem und von G. Gin über seinen elektrischen Stahlofen. Beiden Methoden fehlen noch die praktischen Belege. Die Vorschläge des Eisenhüttenmannes H. Harmet sind im Jahrb. d. Elektroch. 1902, 536, beschrieben, sie betreffen das Schmelzen der Erze, Reduktion der geschmolzenen Erze mit Koks oder Kohlegasen und Raffination im elektrischen Martinofen. Die auf Grund thermochemischer Betrachtungen ermittelten Ziffern über Kraftbedarf der in nur schematischer Weise ausgearbeiteten Vorschläge von H. Harmet ermöglichen keine erschöpfende Kritik. Die Vorschläge von Gin sind in folgendem registriert. Eine Abhandlung von E. Stassano über sein Verfahren [2]) und von M. Vattier über elektrische Kupfererzschmelzung [3]) beschliessen den interessanten Bericht der Kommission.

Das durch den Bericht der kanadischen Kommission gelieferte, zuverlässige Material ermöglicht es nun, eine generelle Uebersicht über die Vorteile elektrischer Methoden bei der Eisengewinnung anzustellen. Ausschlaggebende Faktoren für die Beurteilung einer neuen Methode sind für die Technik Anlagekosten und Betriebskostenvorteile:

Anlagekosten für Roheisenerzeugung.

Hochofenanlage für etwa 300 Tonnen Tagesleistung (nach W. Lürmann, Fischer, Handb. chem. T., 15. Aufl., S. 172)	1 800 000 Mk.
Elektrische Anlage: 1 Tonne = 0,5 elektrisches PS.-Jahr = 4600 PS.-Std., 300 Tonnen Tagesleistung erfordern somit 57000 PS., deren Anlagekosten, gering veranschlagt, betragen werden .	8 700 000 Mk.
Unter Umständen können diese Kosten auch das Doppelte betragen. Hierzu kommen noch die Kosten für die Werksausrüstung, etwa . .	1 300 000 „
Geringste Anlagekosten der elektrischen Anlage . . .	10 000 000 Mk.

1) B. Neumann, Z. f. Elektroch. **1905**, 101.
2) Jahrb. d. Elektroch. **1903**, 718; Z. f. Elektroch. 9, 647 (1903).
3) Jahrb. d. Elektroch. **1903**, 676.

Hierzu ist zu bemerken, dass Kraftanlagen in dem erwähnten Umfange in Europa zur Zeit noch unbekannt sind.

Betriebskosten der Roheisenerzeugung.

Roheisen im Hochofen (nach J. S. Jeans, Stahl u. Eisen 1904, 664).

	Erz	Koks	Kalk	Löhne	Allgemeinkosten	Insgesamt
Deutschland .	8,4	22,5	—	3	3	46,1
England, Cleveland	16	16	1,5	3,8	3,7	40,9
England, Hämatit .	25,5	21	1,4	4	3,7	55,5
Amerika . .	33	11	1,5	3	2	50,6

Die Erzeugung von Roheisen im elektrischen Ofen bedeutet eine Ersparnis an Koks, und zwar von etwa 0,5 bis 0,6 Tonnen per Tonne Eisen und eine Ersparnis an Gebläsekosten, dagegen treten die Kosten für die elektrische Energie und für Elektroden auf. Bei einem Kokspreise von 20 Mk. per Tonne stehen also einer Ersparnis von 12 Mk. gegenüber: die Elektrodenkosten von 3 Mk. (Schätzung von Keller) und die Kosten von 0,5 Jahres-PS. Die Jahres-PS. dürfte demnach höchstens 18 Mk. kosten, wenn die elektrische Roheisenerzeugung gleiche Kosten wie die Hochofenerzeugung ergeben sollte; bei teurerem Reduktionsmateriale (Holzkohle) könnte die elektrische Jahres-PS. 25 bis 30 Mk. kosten, aber selbst bei diesen noch als sehr niedrig zu bezeichnenden Kraftkosten wären keine Vorteile gegenüber dem

bisherigen Verfahren nachgewiesen, und kann aus diesen Gründen die elektrische Roheisenerzeugung als total aussichtslos bezeichnet werden.

Die Umwandlung von Roheisen in Bessemer- oder Martinstahl geschieht mit Kosten, welche sich auf etwa 17 Mk., bezw. 22 Mk. per Tonne belaufen, und sind hierzu etwa 25% Kohle erforderlich. Ein elektrischer Martinofen würde dieses Brennmaterial ersetzen [1]), also einen Betrag von etwa 3 Mk. per Tonne durch den Aufwand von etwa 0,15 PS.-Jahr. Nach Abzug des Elektrodenverbrauches von 1,5 Mk. per Tonne würden pro 1 PS.-Jahr nur 10 Mk. als zulässiger Kostenbetrag (beim Induktionsofen 20 Mk.) verbleiben, was unmöglich erzielbar ist. Eine Konkurrenz des elektrischen Ofens mit dem Bessemer- oder Siemens-Martinverfahren erscheint demnach ebenfalls ausgeschlossen.

Es verbleibt nach vorstehendem als Anwendungsgebiet des elektrischen Eisenofens die Erzeugung von Qualitätsstahlen an Stelle der Tiegelguss-Stahlherstellung.

Hier liegen die Verhältnisse weit günstiger für den elektrischen Ofen. Tiegelgussstahl erfordert 100 bis 150% Brennmaterial und Tiegelerneuerungskosten (acht bis zwölf Stück à 5 Mk. per Tonne Stahl) von 40 bis 60 Mk. per Tonne Stahl. Die allgemeinen Ofenreparaturen und Löhne bei der Tiegelstahlgewinnung können den Ofenreparaturen und Löhnen beim elektrischen Ofen in den Kosten gleichgesetzt werden, so dass Kosten für Energie und Elektroden bei der elektrischen Stahlerzeugung per Tonne Stahl den Wert von 1,25 Tonne Brennmaterial à 12 Mk. = 15 Mk. + 40 Mk. Tiegelkosten oder zusammen 65 Mk. per Tonne erreichen können. Für elektrische Energie ist für die Tonne Stahl zu rechnen nach **Kjellin** 0,15 elektrisches PS.-Jahr, nach **Héroult** 0,18 elektrisches PS.-Jahr und 18 kg Elektroden (= 4,5 Mk. anzunehmen). Das PS.-Jahr dürfte somit auf $\frac{65}{0,15} = 430$ bis $\frac{60}{0,18} = 330$ Mk. zu stehen kommen, bei gleichen Kosten mit der jetzigen Tiegelstahlgewinnung. Dieses Resultat zeigt, dass die elektrische Stahlgewinnung nicht ausschliesslich an billige Wasserkräfte gebunden ist, sie kann sich vielmehr an bestehende Stahlwerke angliedern, wo ihr ein weiterer bedeutender Vorteil zu gute kommen kann, die Verwendung vorgearbeiteten flüssigen Rohmateriales.

Nach den gemachten Berechnungen erscheint es unrationell, dem elektrischen Ofen Operationen zuzumuten, die auf gewöhnlichem metallurgischen Wege vorteilhafter erzielt werden können (Roheisen- oder Flusseisenerzeugung).

Ref. schliesst sich hierin voll und ganz der Aeusserung von P. Mc N. **Bennie** von Niagara Falls vor der American Foundrymens Assoc. in Philadelphia an [1]): „Nicht alles könne man vom elektrischen Ofen verlangen, der als metallurgisches Hilfsmittel immerhin kostbar im Betriebe sei und daher denjenigen Anwendungen vorbehalten werden soll, bei welchen seine Ueberlegenheit über die gewöhnlichen Arbeitsmethoden klar sei." Wo flüssiges Rohmaterial dem elektrischen Ofen zur Verfügung steht, wird er die letzte Feinarbeit mit etwa dem siebenten Teile des Energieaufwandes durchführen können [2]), der bei kaltem Einsatz notwendig ist. Man wird sich eine rationelle Anwendung des elektrischen Ofens nun in der Weise vorstellen können, dass ein Guss aus einem Bessemer- oder Siemens-Martinofen etwa durch eine mit Kran betätigte Pfanne in den elektrischen Ofen gebracht wird, wo das Eisen der Feinraffination unterworfen wird. Ein 5 Tonnen-Ofen würde etwa 600 Kilowatt erfordern, eine in einem modernen Hüttenwerke wohl mögliche elektrische Leistung.

Bei der elektrothermischen Raffination des Flusseisens wird es sich darum handeln, die Verunreinigungen zu beseitigen, wobei hauptsächlich P, S, O, N in Betracht kommen, und die zu beseitigenden Mengen nur einige Hundertstel Prozent betragen. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens können Schlackenzusammensetzungen in Betracht kommen, welche man sonst wegen Zähflüssigkeit vermeiden muss. Es eröffnet sich hier ein weites Feld für elektro-

1) Diese Form der Vergleichung von zwei sehr ähnlichen Prozessen erscheint Ref. gegenüber Gesamtkostenaufstellungen als diejenige, die Irrtümer am besten ausschliesst. Wo heute Martinöfen stehen und anwendbar sind, kann ein neues Erhitzungssystem nur die Vorteile des Brennmaterialersatzes bringen. Es sind allerdings Fälle denkbar, wo wegen grösserer Entfernung von Hüttenwerken Rohmaterialien (Schrott und dergl.) vorteilhafter erhältlich sind, als am Hüttenwerk selbst, aber in der Regel ist in solchen Fällen auch die Kohle erheblich teurer, und dies ist der Grund, warum aus Gründen billigeren Rohmateriales keine Martinöfen erstellt werden. Sollen hier elektrische Oefen in Betracht gezogen werden, so werden sie nur dann Vorteil bringen, wenn sie an einem Hüttenwerken entlegenen Orte die Erhitzung äquivalent den Kohlekosten eines Hüttenwerkes liefern, es kommen also auch in solchen Fällen für eine Tonne Stahl der oben angenommene Satz von 250 kg Heizkohle à 12,50 Mk. per Tonne zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines elektrischen Martinofens in Betracht. Die Möglichkeit, für diesen Preis Gleiches leistende elektrische Energie liefern zu können, muss, wie oben begründet, verneint werden, besonders wenn man von den erheblichen Vorteilen der Anwendung flüssigen Einsatzes ganz absieht.

1) Electroch. Ind. **1904**, 307.

2) Nach Ch. Combes, L'Electrochimie, Dezember **1904**, 173, erfordert 1 Tonne Stahl aus flüssigem Bessemereisen im Héroultofen 120 Kilowattstunden gegen 800 Kilowattstunden aus kaltem Einsatz.

thermische Raffinationsverfahren, welche bei der wachsenden Bedeutung von Qualitätsprodukten als ein vorzügliches metallurgisches Hilfsmittel in Betracht zu ziehen sind. Als ein wirksames Mittel zur Raffination wurde auch Zusatz von *Ca* bezeichnet, welcher den Gegenstand einer Reihe von Vorschlägen bildet.

F. von Kügelgen und G. O. Seward wollen kohlenstoffhaltige Metalle oder Legierungen mit *Ca* behufs Entkohlung behandeln[1]). Die Priorität dieses Vorschlages wird bestritten mit dem Hinweise, dass bald nach Auffindung eines Verfahrens zur *Ca*-Gewinnung durch Borchers und Stockem im Aachener elektrometallurgischen Laboratorium die Verwendung dieses Metalles als Desoxydationsmittel, als Entkohlungs-, Entschwefelungs- und Entphosphorungsmittel gebührend berücksichtigt worden sei[2]). Auf letztere Eigenschaft des *Ca* scheint eine Notiz von Th. Baker gelegentlich seiner Untersuchung des Einflusses von *Si* auf *Fe* hinzuweisen[3]). Es wurde Eisen mit hochprozentigem Ferrosilicium, das 1,21 % *Ca* enthielt, eingeschmolzen, die Charge enthielt 0,015 % *P* und 0,09 % *Ca*. Nach dem Schmelzen enthielt der Stab 0,008 % *P* und das *Ca* war verschwunden. „Diese Abscheidung des *P* durch metallisches *Ca* sei einer gelegentlichen Untersuchung wohl wert." Einen Beitrag in ähnlicher Richtung liefern die „Untersuchungen über die Legierungsfähigkeit des Eisens mit dem Calcium" von C. Quasebart[4]), welche allerdings ergaben, dass sich das *Ca* nicht mit dem Eisen legiere, eine Verwendung desselben zur Desoxydation und zu Legierungszwecken ausgeschlossen sei.

Ein interessanter Vorschlag zur Entphosphorung von Roheisen unter Mitwirkung von Calcium rührt von W. Mathesius[5]) her. Danach sollen Roheisensorten mit etwa 1 % *P* in Stahl dadurch umgewandelt werden, dass dem Eisenbade die Metalle der alkalischen Erden oder ihre Legierungen zugesetzt werden, die sich mit dem *P* im Eisen zu Erdalkaliphosphiden umsetzen, die dann als Stein auf der Eisenbadoberfläche erscheinen. Die Erdalkalimetalle sollen nun durch Elektrolyse der Schlacke erzielt werden, etwa in der Weise, dass das Roheisen im Hochofengestell Kathode und die als Anoden dienenden Elektroden in die Schlacke eintauchen.

In analoger Weise will H. M. Chance[6]) Metalle dadurch reinigen, dass das reinigende Mittel über dem Metallbade durch Elektrolyse frei gemacht wird, z. B. *Ca* aus einer $CaCl_2$-Schmelze. Zur Oxydation von Verunreinigungen wird *O* elektrolytisch an dem als Anode dienenden flüssigen Metall aus einem *O* liefernden Elektrolyten abgeschieden.

1) Amerik. Pat. 771 645 vom 4. Oktober 1904.
2) Metallurgie **1905**, II, 31.
3) Stahl u. Eisen **1904**, 515.
4) Metallurgie **1906**, III, 28.
5) D. R.-P. Nr. 165 492 vom 15. Oktober 1903; Chem. Ztg. **1905**, 1283.
6) Amerik. Pat. 800 984 vom 2. Juni 1905; Electoch. and Met.-Ind. **1905**, **3**, 431; El. Techn. **1905**, 148.

Beim Reduzieren von Metallverbindungen oder Einschmelzen von Metallen im elektrischen Ofen vermeiden Siemens & Halske, A.-G.[1]) (Georg Egly[2])) die Kohlenstoffaufnahme durch die Bodenelektroden durch eine etwa 2 cm dicke Schlacke, die bei den in Betracht kommenden Temperaturen beständig ist, also zähe bleibt, und den Strom gut leitet. Hierzu geeignet ist Magnesia mit Zuschlag von Flussspat, Titanoxyd u. s. w. Mit dem eigentlichen Schmelzprozess beginnt man erst, nachdem die Bodenschlacke erstarrt ist. Die Kohlenstoffaufnahme von den oberen Elektroden wird durch die sich bei dem Reduzieren und Schmelzen bildende leichtflüssige Schlacke gehindert. Das Verfahren sei besonders anwendbar zum Einschmelzen von *Ni* oder Eisenabfällen für Stahlerzeugung.

Auf verschiedene Vorschläge zur Entkohlung von Metallen wird, soweit sie elektrometallurgische Bedeutung haben, unter „Ferrolegierungen" zurückzukommen sein.

Die Entwicklung der wichtigeren Verfahren zur elektrothermischen Eisengewinnung.

Induktionsöfen. Es erschienen einige Mitteilungen, wonach Induktionsöfen schon vor Kjellin vorgeschlagen und zum Teil versucht wurden[3]). Kjellin selbst hat jedenfalls erstmalig gezeigt, dass man mit Induktionsöfen technisch brauchbare Ergebnisse erzielen kann[4]).

Eine Schwierigkeit des Kjellinofens liegt in der starken Erhitzung der Primärspule durch die Strahlung des Schmelzofens, die zur Beschädigung der Isolierung führen kann. Zur Beseitigung dieser Erhitzung wurden von F. A. Kjellin zwischen Primärspule und Ofenmauerwerk doppelwandige, kühlbare Metallmäntel angeordnet, welche zur Vermeidung von In-

1) D. R.-P. Nr. 149 160 vom 18. Juni 1902.
2) Amerik. Pat. 733 578.
3) Ziani de Ferranti im E. P. vom 15. Januar 1885 nach Saladin, Rev. de Métall. **1905**, 21. — E. A. Colby, Amerik. Pat. 428 378/79 u. 428 552 vom Jahre 1890, Induktionsöfen-Patente nach Electroch. Ind. **3**, 134 (1905); Abbildungen siehe daselbst, 299. Kjellins Vorschläge sind in konstruktiver Hinsicht nahezu identisch mit den älteren Vorschlägen von Colby. — Sprague machte ergebnislose Versuche. Electroch. Ind. **3**, 133 (1905); Electr. World and Eng. **1905**, 739. — Vorstehende Notizen sind zum Teil aus El. Techn. **1905** entnommen.
4) D. R.-P. Nr. 126 606 vom 8. September 1900; vergl. Literaturzusammenstellung von H. Goldschmidt, Z. f. Elektroch. **1903**, 659.

duktionsströmen durch einen Längsschlitz oder durch Isolationen unterbrochen sind[1]). O. Frick will die starke Phasenverschiebung des Kjellinofens dadurch vermeiden oder verringern, dass er den mit diamagnetischem Material angefüllten Raum zwischen primärem und sekundärem Stromkreis so klein als möglich macht, was durch Anordnung der Primärspule über dem Ofen in nächster Nähe des Bades erreicht werden soll[2]).

Fig. 86.

Der elektrische Induktionsofen der Soc. Schneider & Co., Creusot[3]), ist bereits ausführlich beschrieben worden[4]).

An einem Schmelzherd *a* (s. Fig. 86) sind schmale Kanäle *e*, *f* angeschlossen, welche durch Induktionsströme erhitzt werden, wobei eine scharfe Zirkulation (von *f* nach *e* bis 2 m/Sek.) erzielt wird. In einem späteren Vorschlage[5]) wird der eigentliche Schmelzherd, der ursprünglich als Hochofengestell oder Siemens-Martinofenherd gedacht war, durch Lichtbögen zwischen den Elektroden erhitzt, so dass der Ofen eine Kombination eines Strahlungsofens (Stassanotype) und des Kjellinofens darstellt.

Fig. 87.

Fig. 88.

Fig. 87 u. 88 stellen die Ausführungsform dar, *f* sind die Elektroden in der Schmelzkammer *a*, welche durch die zwei Kanäle *b* mit dem Sumpf *s* in Verbindung stehen. Um die Kanäle *b* sind die Primärwicklungen und das Transformatoreisen gelegt. Durch Drehung des Ofens um die Zapfen *p* kann der Sumpf *s* gefüllt werden, *d* und *e* sind Windkasten und Düsen.

Ueber weitere Verbesserungen des Kjellinofens gibt ein Brief von Kjellin an F. W. Harbord[1]) Aufschluss. Durch eine neue Turbine sei es ermöglicht worden, die Ofenbelastung auf 175 Kilowatt zu erhöhen (statt maximal 165 Kilowatt früher). Diese Belastungserhöhung, verbunden mit Verminderung der Berührungsfläche zwischen Stahl, Mauerwerk und Schlacke, habe die Ofenleistung von 4 auf 5,2 bis 5,5 Tonnen in 24 Stunden erhöht, was natürlich die Schmelzkosten erniedrige. Kjellin sei nun in der Lage, die Oefen so zu bauen, dass sie die elektrische Maximalleistung während der ganzen Dauer des Schmelzprozesses aufnehmen können. (Wahrscheinlich durch Umschalten von Primärwicklungen. D. Ref.) Die Kapazität des Gysingeofens betrage nun bei 175 Kilowatt Aufnahme 1450 kg, wovon 900 kg jedesmal abgelassen würden. Kjellin habe nun auch Roheisen mit Erzzuschlag statt Abfällezuschlag mit gutem Erfolg verwendet. Als Erz würden Herrängbriketts mit 70 % *Fe* und fast keiner Gangart verwendet und ein hochklassiger Stahl mit weniger Kosten erhalten als bei Verwendung von Abfällen, trotzdem die Ofenausbeute nur 60 bis 65 % betrage, gegenüber der Verwendung von kaltem Roheisen- und Abfälle-Einsatz. Durch Anwendung flüssigen Roheiseneinsatzes würde sich auch bei Erzzuschlag dieselbe Ausbeute wie bei kaltem Eiseneinsatz ergeben. Das Verfahren von Kjellin ist in den Besitz der „Metallurgiska Patentaktiebolaget" übergegangen, welche auch das Gröndalsche Briketterzeugungsverfahren, das die vorerwähnten Herrängbriketts liefert, verwertet. Ueber dieses Verfahren gibt nachstehende Notiz aus der „Deuschen Bergwerkszeitung" Aufschluss:

In letzter Zeit sind in der schwedischen Eisenindustrie neue Methoden eingeführt worden, die bereits bei den Eisengruben zu Herräng in der Nähe von Stockholm an zwei Hochöfen und neu gebauten Anreicherungs- und Brikettierungswerken, sowie bei dem alten Werk Guldsmedshyttan praktische Verwendung gefunden haben. An beiden Orten befinden sich grosse

1) Engl. Pat. 14214 vom 10. Juli 1905, angemeldet 11. Juli 1904.
2) Engl. Pat. 4866 vom Jahre 1904; Journ. Soc. Chem. Ind. **1904**, 607; El. Tech. **1904**, 84.
3) D. R.-P. Nr. 158417 vom 8. September 1903, ausgegeben 17. Februar 1905, 913.
4) Z. f. Elektroch. **1905**, 913.
5) Amerik. Pat. Nr. 763330 vom 21. Juni 1904; Electroch. Ind. **2**, 323.

1) Electroch. Ind. **1905**, 218.

Erzlager, besonders bei Goldsmedshyttan, wo ausserdem etwa 15000 ha Waldbestand vorhanden ist, in welchem Holzkohle zubereitet wird.

Durch diese Methoden kann aus solchen Erzen, die man bisher wegen ihres zu geringen Eisengehaltes und ihres zu grossen Gehaltes an Phosphor und Schwefel für unverwendbar hielt, ein Roheisen erster Klasse mit nur Spuren von Phosphor und Schwefel hergestellt werden. Es hat dies zur Folge, dass man sehr grosse Erzlager, z. B. alte Halden, welche früher für unbenutzbar galten, jetzt mit grossem ökonomischen Gewinn ausnutzen kann. Die Methoden sind von dem Ingenieur J. Gust. Gröndal in Stockholm erfunden und Eigentum der „Metallurgiska Patentaktiebolaget" in Stockholm, welche augenblicklich mit der Veräusserung von Lizenzen für ausserschwedische Länder beschäftigt ist. Der Gang der Methode ist folgender:

1. Das Erz wird in Stossmühlen fein zerkleinert.

2. Darauf passiert es elektromagnetische Apparate, welche das reine Erz von dem tauben Gestein, dem Phosphor und dem grössten Teile des Schwefels scheiden, so dass ein Schlich mit einem Gehalte von 65 bis 70 % Eisen entsteht, der von Phosphor und Schwefel fast frei ist.

3. Dieser Schlich wird sodann ohne Hilfe irgend eines Bindemittels in dazu bestimmten Pressen zu Briketts von der Grösse eines Ziegelsteines gepresst, und die Briketts werden auf Wagen in einen langen Ofen gebracht, wo sie mit Gas gebrannt werden, so dass sie hart werden wie gebrannte Ziegel. Hierbei entweicht der kleine Rest von Schwefel, welcher möglicherweise noch in dem Schlich vorhanden war.

4. Hiernach sind die Briketts zur Verwendung im Hochofen fertig, und zum Schmelzen derselben sind nur noch sehr wenig Kohlen, höchstens $^3/_5$ der früher erforderlichen Menge, nötig.

Durch die vorbeschriebene Prozedur wird das Eisenerz-Magnetit in -Hematit verwandelt.

Roheisen, in dieser Weise hergestellt, bedingt einen sehr hohen Preis im Vergleich mit dem Preise gewöhnlichen Roheisens. Augenblicklich werden 115 Kronen pro Ton ab Fabrik bezahlt. In Herräng werden jährlich etwa 1800 Tons hergestellt, und diese ganze Produktion ist bisher nach England verkauft worden, wo dieses Eisen seiner Qualität wegen sehr geschätzt ist.

Das Roheisen soll nur 0,01 % S und 0,01 % P enthalten, und durch das Rösten der Briketts bei 1300° soll deren S-Gehalt bis auf 0,003 % entfernt werden [1]). Ein amerikanisches Erz mit 50,65 Fe, 1,603 S und 0,012 P lieferte durch Gröndalsche Aufbereitung 69,95 Fe, 0,036 S und 0,003 P [2]). Die Brikettkosten werden zu 16 bis 18 Mk. für 70 % Fe, frei schwedischem Hafen, angegeben [3]).

Weitere Einzelheiten über den Kjellinofen gibt ein Bericht von Viktor Engelhardt, welcher das Kjellinverfahren in Gysinge studierte [4]). Siemens & Halske haben das Kjellinverfahren für Deutschland, Oesterreich-Ungarn und Balkanländer erworben [5]). Die Ausfütterung des Ofens wurde wie folgt hergestellt: Der Kanal war 150 mm breit und hatte rektangulären, am Boden abgerundeten Querschnitt. Um den Kanal wurden 2700 kg Sintermagnesit gestampft (500 kg Sintermagnesit, 10 kg kaustischer Magnesit und 40 kg holländischer Ton mit Wasser angemacht). Die Kosten einer Ausfütterung, inkl. Reparatur während 12 Wochen betragen etwa 700 Mk., und produzierte eine Fütterung 285 t Stahl. Der Energiebedarf ergab sich bei 167,1 Kilowatt Belastung zu 802 Kilowattstunden bei kaltem Einsatz, zu 650 Kilowattstunden per Tonne bei Einsatz von 650 kg flüssigem Roheisen und 1300 kg kaltem Roheisen und Abfällen. Ein 61 Kilowatt-Ofen, wie ihn zur Zeit eine französische Firma benutzt, ergab 1220 Kilowattstunden bei kaltem Einsatz.

Beim 170 Kilowatt-Ofen betrug der Energieverbrauch bei Einsatz von Roheisen und Erz 1200 Kilowattstunden per Tonne. Ein bestimmter Kohlenstoffgehalt des Fertigproduktes wird dadurch erzielt, dass der rechnungsmässige Kohlenstoffbedarf der einzelnen Zusätze um einen erfahrungsgemäss ermittelten Prozentsatz, welcher 0,4 bis 0,5 % beträgt, erhöht wird.

Für einen 736 Kilowatt-Ofen errechnet Engelhardt einen voraussichtlichen Energiebedarf von 590, bezw. 490 Kilowattstunden per Tonne Stahl, bei Verwendung von kaltem, bezw. geschmolzenem Einsatz, und errechnet weiter die Schmelzkosten zu 70 Mk. per Tonne, inkl. Materialkosten, unter Annahme von 2 Pfg. per Kilowattstunde, woraus Engelhardt schliesst, dass der elektrische Induktionsofen erfolgreich mit dem Héroultofenverfahren konkurrieren könne. Diesem Rechnungsresultate werden wohl viele Eisenfachleute nicht zustimmen, und dürfte aus den oben angeführten Gründen eine Konkurrenz des Schmelzverfahrens im elektrischen Induktionsofen mit dem Tiegelgussverfahren erfolgreicher sein, als die Konkurrenz mit dem bereits hochentwickelten Martinverfahren.

Den Uebergang vom reinen Induktionsofen, wo das zu schmelzende Metall den sekundären Stromkreis bildet, zum Ginofen, wo das zu schmelzende Metall direkt als Widerstand zwischen die Klemmen der Stromquelle geschaltet wird, bildet der Vorschlag von A. Fauchon-Villepée. Danach wird das Schmelzgut in einem feuerfesten Behälter direkt an die Sekundärwicklung angeschaltet, die also Hochstrom bei geringer Spannung zu liefern hätte. Der Ofen selbst könne birnenförmig, mit Vorrichtung zum Lufteinblasen gebaut werden [1]).

Die Induktionsöfen sind hauptsächlich Einschmelzöfen, also keine Raffinationsöfen, sie

---

1) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **52**, 589 (1904).

2) Stahl u. Eisen, 1. August 1905.

3) Electroch. and Met. Ind. **1905**, 295.

4) Stahl u. Eisen **1905**, 1, 15. Februar, 1. März; Electroch. and Met. Ind. **1905**, 294.

5) Nach Zeitungsnotizen soll Krupp Siemens & Halske die Ausführung einer Anlage zur Stahlfabrikation übertragen haben.

---

1) Franz. Pat. 336313, Journ. d. l'Electrolyse **1904**, 3; vergl. auch den Zusatz, Journ. Soc. Chem. Ind. **1904**, 494.

haben sehr hohe Selbstinduktion und dürften diese Nachteile kaum durch den Vorteil der Abwesenheit von Kohleelektroden aufgewogen sein. Den gewöhnlichen Tiegelöfen sind sie wegen der Abwesenheit von Feuerungsgasen und wegen der geringeren Erhitzungs- und Schmelzkosten bereits überlegen.

G. Gin will nun die Nachteile der Induktionsöfen und die Nachteile der Kohleelektrodenöfen vermeiden[1]): „Die Kohleelektroden bilden ein Hindernis für die Entkohlung, denn die Reduktion der Bestandteile der geschmolzenen Schlackendecke tritt viel eher auf Kosten der Kohleelektroden als auf Kosten der in dem Metallbade als Verbindung oder als Lösung vorhandenen Kohle ein; die elektrodenlosen Induktionsöfen zeigen erhebliche magnetische Streuung und lassen deshalb keine gute Ausnutzung der elektrischen Energie zu."

Um diese Störungen zu vermeiden, hat Gin seinem elektrischen Ofen die Form eines Kanales

Fig. 89.

von grosser Länge und geringem Querschnitt gegeben, der von der Schmelze ausgefüllt wird, die ihrerseits in zwei grosse, durch innere Wasserzirkulation erstarrt erhaltene Stahlblöcke an beiden Seiten endigt.

Der Durchgang von Strom in geeigneter Stärke durch das den Leiter bildende, geschmolzene Metall erzeugt genügend Wärme, um die ganze Masse in Fluss zu erhalten und ihm diejenige Temperatur zu erteilen, die für die Hervorrufung der zur Läuterung des Metalles dienlichen Reaktionen am geeignetsten ist. Der grosse Querschnitt der festen Metallblöcke, die die Enden des Metallkanales bilden, verhindert dort eine Erzeugung zu hoher Temperatur, ein Umstand, der durch die Zirkulation kalten Wassers unterstützt wird.

Um dem ganzen Ofen eine geeignete Form zu geben, führt man den Kanal in Windungen, die sich gegenseitig umfassen, derart, dass man eine Art Glühlampe hat, deren Fäden durch einen Strom flüssiger Metallschmelze gebildet werden.

G. Gin scheint nun von den vorstehend skizzierten Vorschlägen wieder abzukommen[1]).

Der Ofen mit langem Kanal nach Franz. Pat. 342 101 wird verbessert durch Trennung der elektrothermischen Erhitzung von den Reinigungsreaktionen[2]). Die erstere wird nach wie vor in engen Kanälen vorgenommen. Die letzteren erfolgen in Gefässen, die zu mehreren hintereinander geschaltet und unter sich und mit den Stromzuleitungen verbunden sind. Die Heizkanäle legt man in die Gefässwandungen, um das Metall in den Gefässen an der Erhitzung in den Kanälen zu beteiligen und die Verluste durch Leitung und Strahlung möglichst herabzudrücken. Die Gefässe stehen auf stromzuleitenden Blöcken aus weichem Stahl, die peripherisch zur Zirkulation von Kühlwasser so ausgehöhlt sind, dass die stehenbleibende Masse einen umgekehrten, abgestumpften Kegel bildet. Um ferner die bei den hohen Stromstärken auftretende gewaltige Selbstinduktion zu vermindern, umgibt man, in Anwendung des Grundsatzes der konzentrischen Kanalisation, die Stromzuleitungen in der Hitze mit gut leitenden Mänteln aus Phosphorkupfer oder Bronze, an die sich die beiden konzentrischen, zylindrischen Leiter für die Zu- und Abführung des Stromes ansetzen. Ein Ofen für 7200 Kilowatt (60000 Amp. bei 120 Volt) kann bei flüssiger Beschickung in 24 Stunden 300 bis 350 Tonnen Stahl liefern.

Gelegentlich der VIII. Generalversammlung der American Electrochemical Society vom 18. bis 20. September 1905 macht Gin weitere Vorschläge zur elektrischen Stahlgewinnung. Sein neuer Ofen besteht nun aus drei Abteilungen, die durch schmale Kanäle *B* verbunden sind (Fig. 89).

Die Elektroden (1) sind mit der einen Klemme der Stromquelle und die Elektroden (2, 3) der beiden anderen Abteilungen mit der anderen Klemme verbunden. Der Strom geht von den Elektroden durch eine Schlackeschicht, welche, durch den Strom erhitzt, die Wärmequelle bildet, zum Metall. Die Oeffnungen *B* sollen durch die Joulewärme beim Stromdurchgang von einer Abteilung zur anderen flüssig gehalten werden. Abteilung 1 soll nun der Schmelzung und dem Vorfrischen durch Oxydation dienen. Abteilung 2 soll der Oxyd-

1) Z. f. Elektroch. **1903**, 660; Jahrb. d. Elektroch. **1903**, 724; Elektroch. Ind. **1904**, 20; L'Eclair. électr. **1904**, 48; Franz. Pat. 342 101.

1) Eine für das Gin-Verfahren wenig günstige Kritik veröffentlicht Fitz Gerald, Electroch. and Met. Ind. **1905**, 297. Fitz Gerald macht hierbei u. a. auch darauf aufmerksam, dass ein 11200 Ampèreofen, wenn das Metall einmal eingeschmolzen wäre, 47000 Amp. zur Wiederschmelzung bedürfen würde. Die Querschnittsbelastung beträgt im ersteren Falle 1,5 Amp. pro Quadratmillimeter.

2) Zusatz zum Franz. Pat. 342 101 nach Elektroch. Techn. **1905**, Nr. 1476, 88; L'Ind. él.-chim. **1905**, 28.

reduktion und Rekarburation und Abteilung 3 der Feinoperation dienen.

Bei der Diskussion wurde wohl mit Recht bezweifelt, dass der Ginofen jemals ausgeführt worden sei. Es ist jedoch bemerkenswert, dass Gin von der Verwendung des geschmolzenen Eisens als Widerstandsmaterial[1]) zur Erhitzung abgekommen zu sein scheint und sich Héroult-Kellers Vorschlägen nähert.

Ueber die Entwicklung des elektrometallurgischen Verfahrens von Héroult-Froges zur Stahlgewinnung gibt eine Abhandlung von Ch. Combes[2]) ausführlichen Aufschluss. Persönliche Daten über den Erfinder, Dr. ing. Paul Héroult, bringen Electroch. and Met. Ind. 1905, 337, und Metallurgie 1905, 249, gelegentlich der Verleihung der Lavoisiermedaille an Héroult. Einige Daten dürften auch an dieser Stelle interessieren.

Paul Louis Toussaint Héroult wurde am 10. April 1863 in Thury-Harcourt (Normandie) geboren (nach Metallurgie ist Héroult in England geboren). Seine erste Erziehung genoss er auf dem Lyceum in Caën und später zu St. Barbel in Paris, wo er im Jahre 1882 seine Reifeprüfung zur Aufnahme in die Pariser Bergakademie (Ecole des Mines) ablegte. Nach Leistung seiner Militärpflicht im Jahre 1884 wurde er bald durch den Tod seines Vaters gezwungen, die Studien in Paris aufzugeben und die Leitung der väterlichen Gerberei zu übernehmen.

Héroult setzte jedoch seine metallurgischen Studien, welche in Paris sein lebhafteres Interesse erweckt hatten, fort. Eine kleine Grammedynamo von $1^{1}/_{2}$ PS. ersetzte er im Jahre 1886 durch eine andere von 800 Amp. × 15 Volt für sein bereits ausgearbeitetes Verfahren zur Herstellung von *Al*-Legierungen, auf welches er im gleichen Jahre bereits um Patente eingekommen war[3]).

Im Jahre 1887 übernahm Héroult die Betriebsleitung der Neuhausener Aluminiumfabrik, welche Stellung er im Jahre 1889 niederlegte, um in den Vereinigten Staaten eine Versuchs-Aluminiumfabrik zu errichten. Dort war ihm Hall jedoch bereits zuvorgekommen, so dass er sein Verfahren, das mit dem Hallverfahren übereinstimmt und übrigens in seinen Grundgedanken bereits im Jahre 1883 von Bradley angegeben wurde, nicht einzuführen vermochte. Héroult übernahm dann die Leitung der *Al*-Fabrik der Soc. Electro-Métallurgique Française in Froges (Dep. Isère). Die Hauptfabrikation wurde nach La Praz in Savoyen verlegt, wo im Jahre 1892 3000 PS. und 1895 13000 PS. ausgebaut wurden. Bei dem Bau dieser Anlagen zeigte sich Héroult auch als geschickter Ingenieur (vergl. Borchers, Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900, 39, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.). Auch die Erbauung der Tonerdefabrik in Gardanne erfolgte unter Mitwirkung von Héroult nach dem Verfahren von Bayer.

Auf Anregung von Ch. Combes wandte sich Héroult im Anfang des Jahres 1899 der Herstellung von Ferrochrom zu, hierbei gelang es schliesslich, ein kohlearmes Produkt durch Entkohlung des kohlehaltigen Produktes zu erzielen. Dieses Resultat gab Ch. Combes im März 1900 Veranlassung, Héroult die Erzeugung von Stahl im elektrischen Ofen aus reinen Erzen vorzuschlagen, was Héroult dann auch in so vorzüglichem Maasse gelang. Im Jahre 1902 wurde Héroult gelegentlich der Eröffnung des Aachener Institutes für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie zum Dr. ing. h. c. ernannt.

Um Ferrochrom mit niedrigem Kohlegehalt zu erzielen, fütterte Héroult den elektrischen Ofen nicht mit Kohle, sondern mit oxydischem Material — Chromit. Die Bodenelektrode wurde durch Verwendung zweier in Serie geschalteter Elektroden vermieden, wie sie zur Karbidherstellung zu jener Zeit bereits vorgeschlagen und angewandt waren. Der Strom geht von einer Elektrode durch die Schlackeschicht (Lavals Vorschlag) zum Metallbad und von da in gleicher Weise zur zweiten Elektrode. Durch die Zwischenschaltung von Schlacke als Widerstandsmaterial ist eine ungünstige Wirkung der

---

1) In derselben Generalversammlung der Americ. Electroch. Society gab G. Gin den Widerstand von Gusseisen (mit 93 *Fe*, 2,75 *Mn*, 3,337 *C*, 0,78 *Si*, 0,061 *P*, 0,035 *S*) zu 0,00016 Mikrohm-Centimeter zwischen 1280 und 1340° an.

2) Mitteilung an die Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale am 9. Dezember 1904, nach L'Electrochimie, Dezember 1904.

3) Vergl. Jahrb. d. Elektroch. **1903**, 663, dem die folgenden, hier interessierenden Angaben entnommen sind: „Das erste französische Patent von Héroult, Nr. 175711 vom 23. April 1886, behandelt die Elektrolyse von Al_2O_3 in einem Kohletiegel bei Kryolithzusatz. Héroult benutzte zuerst $AlCl_3$, $2\,NaCl$ als Zusatz zu Kryolith, fand aber bald, dass das Doppelsalz sich unter dem Einflusse der Luft in Al_2O_3 umwandelt und dass nur der Zusatz des letzteren einen regelmässigen Betrieb gestattete. Péchiney in Salindres, welcher *Al* nach dem Natriumverfahren herstellte, gab Héroult den Rat, nur *Al*-Legierungen herzustellen, da nur diese eine grössere Industrie ermöglichen würden. Demgemäss begann Héroult zunächst 1887 mit der Gewinnung von *Al*-Legierungen in Neuhausen und nahm sein Verfahren zur Reinaluminiumerzeugung erst wieder zusammen mit Dr. Kiliani auf, als er 1888 hörte, dass Hall in Amerika in grösserem Maassstabe Reinaluminium erzeugte. Im Jahre 1890 verkaufte dann auch seine Gesellschaft Reinaluminium. In seinem ersten französischen Patente fehlt der Hinweis auf einen kontinuierlichen Prozess durch fortgesetzten Zusatz von Al_2O_3, er beschreibt vielmehr den diskontinuierlichen Vorgang, wonach nach Schmelzung und Elektrolyse der Beschickung diese aus dem Ofen genommen wird."

Elektrodenkohle auf das Metallbad verhindert[1]). So wurden Ferrochrome mit 2 bis 6 % C hergestellt und durch nochmalige Raffination wurde der C-Gehalt auf unter 1 % heruntergebracht.

Diese Sicherheit in der Erzielung eines bestimmten C-Gehaltes bei der Ferrochromdarstellung regte Ch. Combes an, im März 1900 die Herstellung von Eisen und Stahl Héroult vorzuschlagen, die dann auch sofort aufgenommen wurde. Hier ergaben sich zunächst eine Reihe Schwierigkeiten: die Erzreduktion erforderte erheblichen Energieaufwand, die Bestimmung des Kohlebedarfes zur Reduktion war ungenau, da sie von dem Verhältnis $CO : CO_2$ der entweichenden Gase abhing, das variierte. Nach beendigter Reduktion hatte man bald ein oxydiertes, bald ein karburiertes Produkt. Dies

Fig. 90.

Fig. 91.

führte dazu, von einer Reduktion und Raffination in demselben Ofen abzusehen und die Raffination in der Seite 28 beschriebenen Weise vorzunehmen.

Die Idee der Erzreduktion wurde von Héroult noch weiter ausgearbeitet. Er rechnete: 1 kg Roheisen braucht etwa 2500 kg/cal zur Reduktion, Schmelzung von Eisen und Schlacke und erfordert 0,33 kg C zur Reduktion. Die hierbei entwickelte Wärmemenge beträgt $0{,}33 \times 2400 = \sim 800$ kg/cal. Der elektrische Ofen hat also etwa 1700 kg/cal zu liefern. Würde nun die Verbrennungswärme des entweichenden (gegenüber dem Hochofen naturgemäss höherprozentigen) CO ausgenutzt werden können, das sind $0{,}33 \times 5600 = 1800$ kg/cal, so hätte der elektrische Ofen nur die Kontinuität der Operation zu besorgen und Wärmeverluste auszugleichen. Aus dieser Ueberlegung resultierte Héroults Vorschlag, das reine Erz (ohne Kohle) in einem „Economiseur", einem geneigten Kanal, herabgehen zu lassen, wobei ihm das CO aus dem elektrischen Ofen entgegenströmt, beim Austritt des Erzes aus dem Kanal wird Luft eingeblasen, die Verbrennungswärme des CO zur Schmelzung des Erzes ausgenutzt, das dann in den elektrischen Ofen fällt, wo es mit Kohle zusammenkommt. Aehnliche Vorschläge zeigen nebenstehende Fig. 90 u. 91.

A ist der „Economiseur"-Kanal, wo die reinen Erze herabgleiten und hierbei in geschmolzenem Zustand leider die Wände stark angreifen, durch Schacht H gelangt Koks nach abwärts, und zwar in dem Maasse, als er im elektrischen Ofen zur Reduktion verbraucht wird, fällt er nach. Das CO entweicht nach A, wo es verbrannt wird. G und B sind Stromzuführungen, Elektrode G führt den Strom der Koksschicht zu, die dann als Arbeitselektrode wirkt. Aehnliche Vorschläge sind auch von Harmet durchgerechnet und gezeichnet worden. Einen praktischen Erfolg haben sie vorläufig weder bei Héroult, noch bei Harmet erfahren.

Wertvollere Resultate erzielte der elektrische Stahlofen. Von dem feststehenden Serienofen gelangte Héroult zum kippbaren Serienofen, wie er Seite 28 abgebildet ist. Saladin, Ingenieur in den Werkstätten von Schneider, unterstützte hierbei Héroult in der praktischen Ausgestaltung des Ofens. Am 28. Dezember 1900 wurden bereits 8890 kg Elektrostahl an Schneider & Co. in Creusot gesandt, nachdem am 9. Oktober 1900 mit den Operationen begonnen war. Dezember 1904 waren bereits über 3000 Tonnen von Soc. El. Franç. Froges fabriziert.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens bedeutete die Anwendung von Carburit zur Desoxydation und Carburation des Eisens, es ist eine Eisenkohlemischung, aus Feilspänen und Kohle, welche wegen ihres hohen spezifischen Gewichtes die Schlackendecke passiert und sich rasch auflöst. Caburit ermöglicht eine Desoxydation und Carburierung ohne Si- oder Mn-Zusatz und in vorher genau bestimmbarer Weise. Der Zeitaufwand einer Operation in einem mit 2500 kg Eisenabfällen beschickten 400 PS-Kippofen stellt sich wie folgt dar:

Schmelzen	5	Stunden,
Ablassen der ersten Schlacke	1/4	„
neue Schlacke, Schmelzen und Ablassen	1/2	„
Wiederholung, dritte Schlacke, ebenfalls 50 bis 60 kg .	1/2	„
Carburitzusatz, Probenehmen, definitiver Carburitzusatz, Zusatz von Si, Al oder Mn	1	„
	7 1/4	Stunden.

1) Franz. Pat. 298656 vom 27. März 1900, siehe Patentzusammenstellung.

Man kann in 24 Stunden somit etwa drei Operationen durchführen.

Die ersten Operationen, welche hauptsächlich Schmelz- und Frischoperationen sind, lassen sich auch, und vorteilhafter, im Bessemerkonverter oder Martinofen erzielen, besonders wenn durch Ueberoxydation der *P*-Gehalt auf weniger als 0,01 % gebracht wird. Nach Héroult enthält dieser sonst unverwendbare Stahl 0,7 bis 0,8 % *O* und wird nun im elektrischen Ofen mittels Carburits behandelt[1]), was dann in etwa 1 Stunde gegenüber 7 bis 8 Stunden bei der Totalraffination erfolgen kann. Während also 1 Tonne Stahl bei kaltem Einsatz und vollständiger Raffination im elektrischen Ofen etwa 800 Kilowattstunden erfordert, sind zur Fertigbehandlung von überoxydiertem geschmolzenen Bessemer- oder Martinstahl nur noch etwa 120 Kilowattstunden erforderlich.

Folgende Tabelle zeigt den geringsten *O*-Gehalt, der sich — bei Abwesenheit von *Mn* und *Si* — bei den höchsterreichbaren Temperaturen im Bessemerkonverter und im elektrischen Ofen erzielen lässt.

	Bessemer	elektrischer Ofen
C =	*O* =	*O* =
0,05	0,75	0,30
0,10	0,50	0,01
0,20	0,30	0,00
1,00	0,01	0,00

Ein Vergleich der Verunreinigungen des besten Héroultstahles und des besten Bessemerstahles:

	C	*Si*	*Mn*	*P*	*S*
			in Prozenten		
Bessemer	0,10	0,01	0,50	0,07	0,07
Héroult	0,005	0,000	0,000	0,005	0,005

Die acht Ansprüche des amerikanischen Patentes für vorstehendes Verfahren erscheinen sehr breit[2]). 1. Anspruch: „Verfahren zur Umwandlung von Gusseisen oder ähnlichem Eisen in hochklassigen oder Tiegelstahl, bestehend in vorgängiger Behandlung im Bessemerkonverter und hierauf folgender Ueberführung in einen elektrischen Ofen, wo das Eisen entoxydiert und carburiert wird."

3. Anspruch: „Verfahren zur Umwandlung von Gusseisen oder ähnlichem Eisen in hochklassigen oder Tiegelstahl, bestehend in vorgängiger Oxydation, Schlackenbeseitigung und Ueberführung des Rückstandes in einen elektrischen Ofen, wo er desoxydiert und in das gewünschte Produkt umgewandelt wird."

Zur Durchführung dieses Kohlungs- und Läuterungsprozesses von Bessemer- oder Martinstahle in grossem Maassstabe schlägt Héroult neuerdings einen grossen Stahlmischer vor[1]). Derselbe soll bis zu 400 Tonnen aufnehmen können, also von mehreren Bessemer- oder Martinöfen beschickt werden. Die gewöhnlichen Roheisenmischer von 150 Tonnen Fassung bedürfen wegen des niedrigen Schmelzpunktes von etwa 1050° keiner äusseren Erhitzung, wenn sie von Zeit zu Zeit frischen Einguss erhalten.

Ein Stahlmischer bedarf wegen des hohen Schmelzpunktes des Eisens von 1600 bis 1800° einer äusseren Erhitzung. Ist das Metall im Mischer hoch erhitzt, so trennen sich wegen der Leichtflüssigkeit des Metalles bei der hohen Temperatur Kieselsäure und *Mn*-Oxyde vom Eisen und steigen an die Oberfläche, das Metall erfährt eine Läuterung. Elektrische Erhitzung hat den Vorteil, dass sie nicht oxydierend wirkt. Der Mischer wird ausserdem geschlossen und durch Gas mit nichtoxydierender Atmosphäre erfüllt. Eine wassergekühlte Stopfbüchse dichtet den Durchgang der Elektrode durch die Ofendecke. Der Mischer selbst hat die Form und Ausführung des Héroult-Kippofens, nur ist er in den Dimensionen grösser. Für einen 100 Tonnen-Ofen hält Héroult 26 qm Badfläche bei 1 m Tiefe notwendig und Elektroden von 950 × 950 mm bei 5 m Länge als zweckdienlich (bei Einphasenstrom, bei Dreiphasenstrom drei Elektroden in entsprechend geringerem Querschnitt).

Ein 100 Tonnen-Mischer soll zur Aufrechterhaltung der Temperatur 1500 PS benötigen und 2500 PS sollen ausreichen, um 25 Tonnen per Stunde um 100° zu überhitzen.

Tabelle
über Festigkeitsproben von Héroultstahlstäben, 13,8 mm Durchmesser, 200 mm lang, geschmiedet, geglüht, gedreht.

Nr.	*R* =	*A* = (%)	Str.	*S* %	*P*	*Mn*	*C*	*Si*
288	68,5	18	0,40	0,015	0,007	0,125	0,70	0,035
369	82,9	11	0,23	0,011	0,005	0,19	1,38	0,09
421	73,3	15	0,29	0,007	0,009	0,187	1,49	0,148
505	86	13	0,29	0,006	0,009	0,08	0,88	0,148
506	76,2	18,5	0,23	0,017	0,006	0,16	1,30	0,129
526	69,5	17	0,36	0,003	0,004	0,11	1,19	0,063
532	49	30	0,55	0,010	0,011	0,51	0,70	0,06
534	48	28	0,59	0,009	0,026	0,38	0,207	0,06
538	57	28	0,50	0,021	0,010	0,48	0,285	0,465

R = Bruchfestigkeit in Kilogramm/Quadratmillimeter, *A* = Dehnung, Str. = Kontraktion.

Patente der Soc. Electro-Metallurgique Française in Froges (Héroultöfen).

Verbesserungen an elektrischen Oefen zum Zweck, Metalle und andere Produkte zu erzeugen,

1) Franz. Pat. vom 7. Januar 1903, siehe Patentzusammenstellung; Amerik. Pat. 807026 vom 12. Dezember 1905, angemeldet 19. Mai 1903.

2) Electroch. and Met. Ind. **1906**, 31.

1) Electroch. and Met. Ind. **1906**, 31; Amerik. Pat. 807027 vom 12. Dezember 1905, angemeldet 19. April 1905.

welche gegen die Wirkung der Elektrodenkohlen zu schützen sind.

Franz. Pat. 298656 vom 27. März 1900;
D. R.-P. Nr. 139904 vom 4. Juli 1900;
Amerik. Pat. 721703 vom 3. März 1903.

Verfahren und Apparat zur elektrischen Herstellung von Eisen, Roheisen und verschiedenartigem Stahl.

Franz. Pat. 305373 vom 12. November 1900 (wahrscheinlich Nr. 305317).

Verfahren und Apparat zur Ausnutzung der Abhitze von metallurgischen Operationen im allgemeinen und der Roheisenherstellung im besonderen.

Franz. Pat. 305373 vom 13. November 1900.

Kippbarer elektrischer Ofen, Héroultverfahren.
Franz. Pat. 307739 vom 1. Februar 1901;
D. R.-P. Nr. 148706 vom 28. Juli 1901;
Amerik. Pat. 707776 vom 26. August 1902.

Elektrischer Ofen mit beweglichen Elektroden.
Franz. Pat. 318638 vom 12. Februar 1902;
D. R.-P. Nr. 142830 vom 22. Februar 1902;
Amerik. Pat. 733040 vom 7. Juli 1903.

Verfahren zur Desoxydierung und Carburierung von Stahl.

Franz. Pat. 320682 vom 25. April 1902.

Verfahren zur Gewinnung von Stahl auf elektrometallurgischem Wege.

Franz. Pat. 328350 vom 7. Januar 1903;
10. Juli 1903.

Verfahren zur Extraktion von Nickel aus Garnierit und anderen Erzen.

Franz. Pat. 336376 vom 30. Oktober 1903.

Verfahren zur Desoxydation und Desulfurierung von Stahl (CaC_2 oder Si als Zusatz zur Schlacke verwendet).

Franz. Pat. 336705 vom 2. November 1903.

Verfahren und Apparat zur elektrischen Herstellung von Roheisen, besonders mit Rücksicht auf seine spätere Umwandlung in Stahl.

Franz. Pat. vom 25. März 1904.

Nach unseren Ausführungen dürfte der elektrische Roheisengewinnungs-Ofen wirtschaftlich nicht denkbar sein; für Erze, welche im Hochofen schwer oder nicht verhüttbar sind, wie z. B. billige Eisensande, erscheint auf den ersten Augenblick eine wirtschaftliche Möglichkeit der Verhüttung im elektrischen Ofen eher gegeben zu sein, da sie hier direkt verwendet werden können und kein „Hängen der Gicht" oder andere im Hochofen beobachtete unliebsame Erscheinungen zeigen. Nach dem Bericht von David T. Day sollen sich die schwarzen Sande von der Pacific Bay mit Erfolg elektrisch verarbeiten lassen [1]). Die Einzelheiten des Berichtes sind jedoch wenig ermutigend [2]).

---

1) Eng. Min. Journ. **80**, 837 (1905); Electroch. and Met. Ind. **1906**, 4.

2) Nach Deutsche Bergwerkszeitung, 11. Januar 1906:

„Dr. Day stellte die Konzentration dieser schwarzen Sande auf der Lewis & Clark Centennial Exposition in Portland, Oregon, aus. Hierüber hat er nun Bericht an das United States Geological Survey, resp. dessen Direktor erstattet. Er behauptet, dass die Bedingungen für die Herstellung von Stahl mittels Elektrizität in Oregon mindestens so gut seien, wie in Deutschland, wo nach seiner Annahme das in elektrischen Oefen erzielte Roheisen etwas niedrigere Kosten aufwies, als das in den gewöhnlichen Hochöfen erzielte.

Nach einer ausgebreiteten Korrespondenz mit den Patentinhabern verschiedener elektrischer Oefen wurden Abmachungen mit der Wilson Aluminium Company von New York getroffen. Deren elektrischer Hüttenmann, Mr. C. E. Wilson, kam in Portland am 11. Oktober an; am Schluss derselben Woche hatte er seinen Ofen bereits fertig errichtet und machte bereits Stahl. Er brachte 25 Carbonelektroden mit sich — 48 zu 4 Zoll —, wie sie für den Gebrauch in elektrischen Schmelzöfen üblich sind. Alle übrigen Materialien erhielt er in Portland aus den Vorräten der dortigen Giesserei.

Der Ofen wurde folgendermassen hergestellt. Zuerst wurde eine Schicht von gewöhnlichen Carnegiefeuersteinen gelegt. Auf diese einfache Schicht wurde eine gusseiserne Platte von $^5/_8$ Zoll Dicke und 3 Fuss Länge und Breite placiert. Hierauf folgte eine ovale Eisenblechtrommel von Nr. 16 Eisen in einer Höhe und Länge von 3 Fuss. Die Seiten dieser Trommel wurden mit feuerfesten Steinen zu einem Tiegel von 18 zu 18 Zoll und 24 Zoll Höhe ausgemauert. Der Boden des Tiegels wurde von der Gusseisenplatte bis zum Stossloch mit zerbrochener Carbonelektrode gedeckt. Die Carbonelektrode für die Leitung des elektrischen Stromes wurde mittels eines Flaschenzuges über diesem Ofen aufgehängt und mit einem Rade und einer Achse ausgestattet, so dass sie leicht heruntergelassen und heraufgezogen werden konnte. Die Oberfläche des Ofens wurde mit zwei Doppelblechen von verriegeltem Schmiedeeisen bedeckt, zwischen denen man kaltes Wasser zirkulieren liess. In der Mitte dieses Wassermanteldeckels wurde eine genügende Oeffnung ausgespart, um die Carbonelektrode passieren zu lassen. Dieser Ofen erhielt den Namen ‚Ofen A'.

Die Portland General Electric Co. hatte ihre Mitwirkung zur Verfügung gestellt. Sie führte einen besonderen Draht für 2300 Volt Wechselstrom von dem städtischen Kraftwerk zur Schmelzanlage. Dort ging der Strom durch eine Reihe von sechs Umschaltern, die einen Strom von 50 bis 20 Volt bei 1000 bis 2000 Amp. ergaben.

Am Nachmittag des 17. Oktober 1905 wurde ein Strom von 57 Volt und 1000 Amp. durch den Ofen gelassen und der Bogen hergestellt. Der Ofen wurde dann mit einer Mischung Magnetit, Kalk und Koke gespeist. Diese bestand aus 200 Pfund Magnetit, die man aus dem Sand bei Hammond Station, bei Astoria, Oregon, erhalten hatte, mit 44 Pfund Fairfax Koke, welcher 25 % Asche enthielt, und ferner aus 24 Pfund Kalk. Von dieser Charge wurden 150 Pfund langsam in den Ofen gebracht, und innerhalb 1 Stunde wurden 70 Pfund Stahl und Schlacke herausgezogen, welche 8 % Eisen und 53 % titanische Säure enthielt. Am nächsten Tage wurde der Ofen wiederum mit einer ähnlichen Charge, nur mit weniger Kalk, gefüllt. Es wurden zwei erfolgreiche Stahlgüsse bewirkt, welche in 2 Stunden 90 Pfund Stahl von 300 Pfund Eisenerz

Das Misslingen des Ruthenburg-Verfahrens[1]) zur Agglomeration von Eisensanden scheint ähnliche Bestrebungen nicht entmutigt zu haben und ist von anderer Seite weitere ergebnislose Arbeit aufgewendet worden. D. R. S. Galbraith[2]) will Eisensande (z. B. neuseeländische) mit reduzierendem Mittel (z. B. Holzkohle gemischt) in einem elektrischen Ofen schmelzen. Zwischen glühenden Elektrodenstäben in elektrischer hocherhitzter reduzierender Atmosphäre fällt das mit Kohle gemischte Material durch und soll sich dann in der unter den Stäben befindlichen Kammer geschmolzen vorfinden, wo ein Abstichloch für Schlacke und Metall vorgesehen ist. Die Galbraith Iron and Steel Comp. stellte Schmelzversuche mit neuseeländischen Eisensanden mit 70% *Fe* 1 bis 4% TiO_2 und wenig *S* und *P* an. Der im Erzscheider konzentrierte Sand wird mit Kohle geglüht und dann dem elektrischen Ofen zugeführt, wo er, wie oben beschrieben, durch glühende Roste fällt. Im erhaltenen Eisen (mit 2,9% *C*, 0,45% *P*, 0,19% *S*) wurde kein Titan gefunden. Der Versuch zeigte qualitativ, dass feine Eisensande zu Bohnen und Klumpen verschmelzt und reduziert wurden[1]).

ergaben. Der Ofen erhält dadurch eine Kapazität von 1440 Pfund bei 24stündigem, ununterbrochenen Betrieb. Das Eisenerz ergab folgende Analyse:

Fe_3O_4	79,06%
TiO_2	16,00%
MnO_2	2,45%
Silica, Feuchtigkeit u. s. w.	2,49%.

Die Hitze reichte aus, um die Schlacke flüssig zu halten, ob viel oder wenig titanische Säure vorhanden war. Offenbar gelangte kein Titanium in das Eisen. An Stelle des gewöhnlich erzielten Stahles ergab eine Charge vom 20. Oktober 1905 praktisch Roheisen. Später wurde die Schlacke leichter in Farbe und spezifischem Gewicht. Es wurde auch möglich, die Menge der Schlacke zu verringern, die anfänglich infolge des grossen Aschengehaltes in der Kohle zu gross gewesen war. Der benutzte Koks ergab bei der Analyse einen Aschengehalt von 41%. Guter Hochofenkoks ist in dieser Gegend schwer erhältlich.

Es wurde nun ein grösserer Ofen gebaut, der dickere Wände erhielt, um höhere Temperaturen zu erhalten und festzuhalten. Eine Eisenplatte von 2 Zoll Stärke, 5 Fuss Breite und 6 Fuss Länge bildete die Unterlage für zwei Schichten feuerfester Ziegel, hierauf wurde ein zylindrisches Gefäss, 1/4 Zoll stark, 5 Fuss im Durchmesser und 4 Fuss hoch, gesetzt. Dieses wurde in der gewöhnlichen Weise ausgestattet, und erhielt auf dem Boden eine Decke von, 4 Zoll im Durchmesser starken Briketts aus Carbonelektrode. Die Introduktionselektrode bestand aus zwei Carbonelektroden mit einem wassergekühlten Kopf. Der Strom wurde so stark genommen, wie der Leitungsdraht gestattete, von 75 bis 90 Volt. Am 10. November 1905 wurde in diesem Ofen Eisenerz von Aptos, von der Monterey Bay Californien, geschmolzen. Dieses Erz hat eine sehr feine Körnung und einen hohen Mangangehalt, der ziemlich in den Stahl übergeht. Der Ofen arbeitete hiermit sehr zufriedenstellend, die Temperatur blieb andauernd sehr hoch, und das Erzeugnis war sehr weich. Nach ein paar Experimenten wurde die Schlacke so hell, wie bei jedem gut regulierten Hochofen. Die späteren Güsse waren wesentlich dichter, woraus Dr. Day schliesst, dass bei den höheren Temperaturen der Reduktionsprozess vollständig ist, trotz der kurzen Zeit, welche zwischen seinem Beginn und der Ausstossung verfliesst. In jedem Falle waren kleine Windlöcher in dem Stahl bemerkbar. Diese rühren von Gasen her, welche sich bilden, wo Magnetitkörner noch im Stahl während des Reduktionsprozesses enthalten sind. Die Kapazität des ‚Ofens B‘ bei einem Strom von 125 Volt 1200 Amp. würden 2000 Pfund in 24 Stunden sein."

1) Neumann, Z. f. Elektroch. **1905**, 101.

2) Amerik. Pat. 779844 vom 27. Oktober 1903; Electroch. and Met. Ind. **1905**, 112; Amerik. Pat. 796312; angemeldet 27. Oktober 1903; Electroch. and Met. Ind. **1905**, 346, Abbildung 1.

E. Gates verwendet zur Agglomeration von magnetischen Erzen Lichtbögen zwischen zwei geneigten Beschickungströgen, die zur Inbetriebsetzung an einem Ende genähert und dann wieder entfernt werden. Die Geschwindigkeit des Erzstromes durch den Lichtbogen muss grösser sein, als die zur Ausnutzung der totalen Stromenergie nötige. Es werden Körner bis bohnengrosse Luppen erhalten, die vom mitfallenden Sand gesiebt werden[2]).

Andere Verfahren gehen von dem auch in der allgemeinen Metallurgie mehrfach gemachten, aber bisher noch nicht zur Ausführung gelangten Vorschlage aus, Erze zuerst zu reduzieren und den Metallschwamm dann in einer zweiten Operation zu schmelzen. Hierher gehören die nachstehenden Patente:

Syndicat de l'acier Gérard. D. R.-P. Nr. 147326 vom 7. September 1901. Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen. Eisen-*Ni-Cr* oder *W*-Erz wird mit Reduktionskohle vermischt und in einem Schachtofen zu Schwamm reduziert, der mit niedrig gespanntem Hochstrom geschmolzen wird. Die aus dem Schachtofen abziehenden Gase werden über einen Frischofen geführt und ziehen dann in den Schachtofen zur Erzielung der Reduktionstemperatur. Der geschmolzene Schwamm wird in einem Raffinierofen durch heisse Luft und mit höher gespanntem Strom, der das Schmelzbad in Wallung bringt, raffiniert. (Abbildung: Electroch. and Met.-Ind. 1905, 111.)

W. M. Brown und D. Reynolds, Amerik. Pat. 759590 vom 10. Mai 1904. Granuliertes Eisenoxyd wird mit Kohle zur Reduzierung und Carbonisierung genügend gemischt und in drehbare Tiegel gebracht, die von Flammgasen aus Schmelzofen umspült werden, nach der Reduktion wird das Produkt nach Zusatz eines Flussmittels geschmolzen.

1) H. Borns, Z. f. Elektroch. **1905**, 515; The El. Rev. **57**, 128 (1905); Electrician **55**, 539 (1905).

2) Amerik. Pat. 780716 vom 14. Januar 1901; erneuert 5. November 1902; Electroch. and Met. Ind. **1905**, 153; Elektroch. Technik **1905**, 46.

Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein, A.-G., Osnabrück. Luxemb. Pat. 5534 vom 30. Mai 1904. Verfahren und Ofenanlage zur Erzeugung von Roheisen durch Reduktion und Schmelzung der Erze in getrennten Oefen.

G. Gröndal, Djursholm. Engl. Pat. 6283 von 1903 und Ungar. Pat. vom 3. November 1903. Verfahren und Ofen zur Herstellung von Eisenschwamm aus einem Gemisch von Eisenerz und Kohle.

Carl Otto[1]) betont die Möglichkeit direkter Stahlerzeugung durch Ausführung des Reduktionsvorganges unter Druck, wobei sich der Erzsauerstoff direkt und vollständig mit der Kohle verbinden lasse.

R. M. Daelen schlägt vor[2]), ein Gemenge von Eisenerz und Kohle mit einem Eisenmantel zu umgeben, der Gas noch entweichen lässt, diese Pakete in einem Rollofen zu reduzieren und dann in einem Flusseisenbad einzuschmelzen. Später will er statt der eisengemantelten Pakete Ziegel aus Eisenerz, Kohle und Bindemittel verwenden, wobei die äussere Hülle der Ziegel mehr Bindemittel enthalten soll als der Kern.

1) Chem. Zeitschr. **1900**, 1033; **1902**, 181; **1904**, 849.
2) D. R.-P. Nr. 154578 vom 11. Januar 1903.

Ch. Grange[1]), Aiguebelle, schlägt einen elektrischen Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm vor. Der Ofen dient zum Schmelzen des in einem Schachtofen nach Reduktion erhaltenen Eisenschwammes. Der Schmelzraum ist durch eine Scheidewand in zwei Kammern geteilt, um in die eine Kammer, die Kohleelektroden enthalten, keine Schlacke, welche schlecht leiten würde, gelangen zu lassen. Die Schlacke wird aus der einen Kammer, das Eisen aus der anderen Kammer, welche die Elektroden enthält, abgezogen.

Auf die elektrische Verarbeitung von Titanerzen wird unter einem folgenden Kapitel: „Ferrolegierungen" zurückzukommen sein.

Die vorstehende Uebersicht hat gezeigt, dass der elektrische Stahlofen bereits vorzügliche, technisch brauchbare Qualitätsprodukte geliefert hat, und wenn nach E. Schrödter[2]) die Fortschritte in der Eisenerzeugung der nächsten Zukunft mehr auf dem Gebiet der Qualität als der Quantität liegen, so dürfte auch der elektrische Ofen eine Bedeutung in der Eisengewinnung erlangen. J. Hess.

1) D. R.-P. Nr. 142830 vom 18. Dezember 1901.
2) Festversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, 24. April 1904.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 12. März 1906:

12c. S. 21385. Stetig wirkende Lösevorrichtung für Salze. R. Sauerbrey, Stassfurt. 19. 7. 05.

12i. D. 15510. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg. 10. 1. 05.

12i. P. 16170. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen. Chemische Fabrik Rhenania und F. Projahn, Stolberg bei Aachen. 11. 6. 04.

12p. F. 20192. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 5. 05.

12p. H. 36444. Verfahren zur Darstellung von 3-Alkyl- und 1,3-Dialkyl-4-amino-2,6-Dioxypyrimidinen; Zus. z. Anm. H. 35512. P. Höring, Berlin. 6. 11. 05.

40a. C. 12854. Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinksilikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen. A. V. Cunnington, Winnington, Engl. 27. 6. 04.

Vom 15. März 1906:

12a. H. 32779. Verdampfer für salzausscheidende Flüssigkeiten. C. Heckmann, Berlin. 8. 4. 04.

12h. S. 20374. Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke; Zus. z. Anm. S. 20176. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 6. 12. 04.

12o. H. 33174. Verfahren zur Herstellung von Bleiacetaten aus Blei, Essigsäure und Luft. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und A. Wultze, Charlottenburg. 11. 6. 04.

12q. B. 40884. Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1,4-Dioxynaphtalins. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8. 9. 05.

12q. F. 19744. Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26. 1. 05.

12q. F. 19745. Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26. 1. 05.

12q. G. 20978. Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren. I. Goldberg, Genf, und F. Ullmann, Charlottenburg. 20. 2. 05.

21b. G. 17746. Elektrischer Sammler mit konzentrisch ineinander stehenden hohlcylindrischen Elektroden. L. A. Génard, Paris. 16. 12. 02.

21b. P. 15804. Sammlerelektrode, insbesondere für Taschensammler. F. Schaeffer, Berlin. 27. 2. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 12. März 1906:

12h. 170175. Elektrode, bestehend aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- und Platiniridiumfolie. F. Oettel, Radebeul bei Dresden. 13. 4. 05.

12i. 170311. Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse; Zus. z. Pat. 155805. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und E. Müller, Dresden. 28. 8. 04.

12o. 160329. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und -trisulfosäuren. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 6. 11. 03.

12p. 170302. Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1-Aethyl-3,7-dimethylxanthin und den Alkalisalzen der Benzoësäure oder Salicylsäure. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 29. 9. 04.

12q. 170230. Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoësäuren aus den entsprechenden Kresolen. P. Friedländer und O. Löw-Beer, Wien 27. 5. 05.

21b. 170330. Traggerüst für hochgespannte Sammlerbatterieen. L. Schröder, Berlin. 2. 4. 05.

21h. 170304. Widerstandsmasse für elektrische Oefen. P. Girod, Albertville, Savoyen. 12. 7. 04.

32a. 170234. Elektrischer Ofen zur Erzeugung von Quarzglascylindern. J. F. Bottomley, Walsend-on-Tyne, Engl., und A. Paget, North Cray, Kent, Engl. 1. 6. 05.

BÜCHERSCHAU.

Ausführliches Handbuch der Photographie. Band I, 1. Dritte Auflage. Geschichte der Photographie. Von Hofrat Prof. Dr. **J. M. Eder.** XVI und 484 S. mit 148 Abbildungen und 12 Tafeln. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1905. Preis 12 Mk.

Das vorliegende Handbuch darf zweifellos als das klassische Werk der wissenschaftlichen und technischen Photographie bezeichnet werden, und seine Neuauflage, die von der eigenen Hand des unermüdlichen Verfassers durchgeführt worden ist, darf als ein Ereignis für die ganze photographische Welt gelten. Wie umfassend und gründlich die Erweiterung gegenüber der vorigen Auflage ist, zeigt bereits der Umstand, dass die vorliegende Abteilung vollständig der Geschichte gewidmet ist, die in der letzten Auflage nur etwa den dritten Teil des Umfanges beansprucht hat. Ein gut Teil dieser Erweiterung kommt auf Rechnung der verschiedenen photomechanischen Druckverfahren, die sich in neuester Zeit zu einer ungemeinen Bedeutung entwickelt haben.

Ausserdem ist der Band mit einer grossen Reihe von höchst instruktiven und historisch interessanten Reproduktionen alter photographischer Verfahren ausgestattet worden.

Die Geschichte der Photographie bietet so viel allgemeines Interesse und so viel amüsante Einzelheiten, und der Verfasser ist eine so hervorragende Autorität auch auf diesem speziellen Gebiete seiner Wissenschaft, dass es keines weiteren Wortes der Empfehlung bedürfen wird, um jedem Interessenten die Anschaffung dieses Werkes ans Herz zu legen, das alles für den Fach- und Liebhaberphotographen Wichtige enthält.

R. A.

Handbuch der Physik. Von Prof. Dr. **A. Winkelmann**-Jena. Zweite Auflage. Band III, 1: Wärme, VII und 536 S. mit 109 Abbildungen. Preis 16 Mk. — Band VI, 2: Optik, XII und 1404 S. mit 218 Abbildungen. Preis 30 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906.

Das bekannte grosse Handbuch setzt sein Erscheinen in erfreulich flottem Tempo fort. Der erstgenannte Band bringt Thermometrie, Ausdehnung der festen Körper, der Flüssigkeiten, der Gase, Vergleich der Flüssigkeits- und Gasthermometer, Thermoelemente und Widerstandsthermometer, spezifische Wärme von der Hand des Herausgebers Winkelmann; das erste Kapitel mit Anschluss an die frühere Bearbeitung von Pernet; ferner die Kapitel Wärmestrahlung und Wärmeleitung von Grätz.

Der letztere Band enthält den umfangreichen Abschluss der Optik in einer Reihe von 24 sehr interessanten Kapiteln, aus denen nur hervorgehoben seien: Methoden zur Bestimmung der optischen Konstanten (Czapski); Geschwindigkeit des Lichtes (Auerbach); verschiedene Kapitel über kosmische Optik (Bemporad, Straubel, Exner); Refraktion (Pulfrich, Martens); Spektralanalyse (Kayser); Photometrie (Brodhun); Lumineszenz (Winkelmann); Photochemie und Photographie (Winkelmann, Schüttauf); Interferenz und Beugung (Feussner, Pockels) und schliesslich eine Reihe Kapitel über die Theorie des Lichtes, seine Absorption, Dispersion, Polarisation (Drude).

Auf den Inhalt des umfangreichen Werkes einzugehen, ist im Rahmen einer Besprechung unmöglich. Es kann nur wiederholt werden (siehe **11**, 915 und 972), dass die hervorragenden Mitarbeiter den Inhalt durchweg auf die Höhe der Zeit, die Vollständigkeit das Werk aber unzweifelhaft an die Spitze aller bekannten Bücher gebracht haben.

Vom Standpunkte des Chemikers sind einige Punkte in der Darstellung der photographischen Chemie zu beanstanden. Der Verfasser schreibt ohne Grund, resp. entgegen anderweitiger Feststellungen die Formeln Cu_2Br_2 (VI, 835), $K_6Fe_2Cy_{12}$ (S. 844), NH_4SO_4 (S. 845) statt $(NH_4)_2S_2O_8$, und mancherlei andere Formeln und Umsetzungsgleichungen, die dem neuesten Stande unserer Kenntnisse keineswegs entsprechen.

Die wissenschaftliche Welt darf sich freuen, das wertvolle Werk in absehbarer Zeit vollständig in die Hände zu bekommen.

R. A.

Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie. Vortrag von Prof. Dr. **H. A. Lorentz**-Leyden. Zweite Auflage. 59 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin. 1906. Preis 1,50 Mk.

In ausserordentlich kurzer Zeit ist die **11**, 627 angekündigte Auflage dieses ebenso lehrreichen wie fesselnden Vortrages vergriffen worden und hat somit die Auspizien gerechtfertigt, die wir ihm bei seinem ersten Erscheinen gestellt hatten. In der Neuauflage sind einige Aenderungen vorgenommen worden, wie sie durch eine weitere Ausarbeitung der Theorie der Metalle betreffend Thermoelektrizität und Halleffekt und die Berücksichtigung neuerer Arbeiten von Kaufmann über die Radiumstrahlen veranlasst wurden.

Es ist kein Zweifel, dass diese Erweiterungen dazu beitragen werden, dem Vortrag noch viele neue Freunde zu den alten zu erwerben.

R. A.

Die Wissenschaft, Heft 6: **Elektromagnetische Schwingungen und Wellen.** Von Prof. Dr. **Jos. Ritter v. Geitler**-Prag. VIII und 154 S. mit 86 Figuren. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1905. Preis geh. 4,50 Mk., geb. 5,20 Mk.

Die Lehre von den elektromagnetischen Schwingungen hat sich in der drahtlosen Telegraphie zu einer solchen Wichtigkeit im täglichen Leben entwickelt,

dass diese ebenso wie die theoretische Bedeutung der Sache der vorliegenden Schrift einen ausgedehnten Leserkreis werben wird. Sie verdient ihn auch; denn die leichte Darstellung sowie die vielen sehr lehrreichen und geschickt gewählten Figuren kommen dem Verständnis des Lesers aufs beste zu Hilfe. Der Inhalt gruppiert sich im wesentlichen um die berühmten Namen Newton, Faraday, Maxwell, Hertz und diejenigen, die das Gebiet der Elektrooptik in jungster Zeit so erfolgreich bearbeitet haben. Die interessante geschichtliche Entwicklung, die der Verf. mit besonderer Liebe verfolgt, verleiht der Lektüre dieses empfehlenswerten Heftes einen besonderen Reiz. R. A.

Die künstlichen Leuchtsteine. Nach den bis jetzt bekannten Quellen bearbeitet von Dr. **L. Vanino.** 49 Seiten. Verlag von Carl Winter, Heidelberg. 1906. Preis 1,20 Mk.

Eine Monographie über einen Gegenstand, wie den vorliegenden, dessen Literatur zeitlich und örtlich so auseinanderliegt, ist immer ein dankenswertes Unternehmen, insbesondere wenn, wie ebenfalls hier zutrifft, der Verf. durch eigene Arbeiten auf dem Gebiete erfahren ist. Dass letzteres zutrifft, davon hat Ref. sich überzeugt, indem er nach den Vorschriften des Verf. vorzügliche Leuchtsteine — übrigens durch Erhitzen im elektrischen Heraeus- statt im Roessler-Ofen — leicht herstellen konnte.

Die phosphoreszierenden Substanzen verdienen ebensowohl wegen ihrer allerdings nur losen Beziehungen zu den radioaktiven Stoffen, wie auch wegen der mannigfachen Probleme, die sie künftiger Forschung noch immer bieten, so viel Beachtung, dass jedermann die Lektüre dieser kleinen Schrift empfohlen sei. Geschichtliches, Theorie, Vorschriften zur Herstellung, Verwendung im Handel wird für alle bekannten Phosphore und gesondert für die Sidotsche Blende behandelt. Die Schrift wird sicherlich auch für die weitere Erforschung der merkwürdigen Stoffe nützlich und anregend wirken. R. A.

Sonderausgaben der Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt: **Zur Kenntnis der Blei-Zinn- und der Kupfer-Zinklegierungen.** Von Dr. **O. Sackur.** 67 Seiten. Preis 4 Mk. — **Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorie der Lösungen.** Von Prof. Dr. **Th. Paul** und Dr. **A. Günther.** 72 Seiten. Preis 4 Mk. Verlag von Julius Springer, Berlin. 1905.

Ueber den Inhalt dieser wertvollen Arbeiten ist bereits eingehend (**10**, 522; 905) berichtet worden. Es wird sicherlich vielen unserer Leser willkommen sein zu hören, dass die Sonderausgaben erhältlich sind, aus denen man sich über die wichtigen Einzelheiten der ebenso gediegenen wie gründlichen Untersuchungen unterrichten kann. R. A.

BERICHTIGUNG.

Wir lesen in Heft 2 der „Zeitschrift für Elektrochemie" auf S. 32 eine Mitteilung unter Natrium; es heisst darin, Foersterling und Philipp pressen das Na_2O_2 in beliebige Form und benutzen diese so erhaltenen Kuchen als Sauerstoffgeneratoren. Wir möchten Sie höflichst darauf aufmerksam machen, dass es nicht pressen, sondern „schmelzen" heissen sollte. Dieses geschmolzene Peroxyd wird von uns unter dem Namen „Oxone" in den Handel gebracht.

The Roessler & Hasslacher Chemical Co.,
New York, 100 William Street.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Basel. Der Physiker Dr. med. et phil. E. Hagenbach-Bischoff tritt in den Ruhestand.

Berlin (Universität). Dr. H. Grossmann habilitierte sich für Chemie. — (Technische Hochschule.) Dem Kultusminister Dr. Studt wurde die Würde eines Dr. ing. ehrenhalber verliehen. — Oberingenieur Dr. G. Benischke habilitierte sich für Wechselstromtechnik.

Danzig. Geheimrat Prof. Dr. A. Slaby-Charlottenburg wurde wegen seiner Verdienste um die Entwicklung der Gaskraftmaschinen und der Funkentelegraphie zum Dr. ing. h. c. ernannt.

Karlsruhe. Die in verschiedenen Blättern verbreitete Nachricht, dass Herr Professor Bunte, der Leiter der an das chemisch-technische Institut angegliederten chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, zurückgetreten sei, beruht auf einem Irrtum. Es handelt sich vielmehr um die Wiederbesetzung der Stelle des kürzlich verstorbenen Herrn Professor R. Haass.

Leipzig. Der bekannte Physiker, Wirklicher Staatsrat Prof. Dr. A. v. Oettingen feierte seinen 70. Geburtstag. — Dr. K. Fredenhagen habilitierte sich für physikalische Chemie.

München (Deutsches Museum). Für den projektierten Neubau des Museums ist ein Preisausschreiben erlassen worden (Entwürfe sind bis 20. September 1906 nach Maximilian-Strasse 26 einzusenden).

Wien (Technische Hochschule). Der Privatdozent Dr. F. Hasenoehrl wurde zum a. o. Professor für allgemeine und technische Chemie ernannt.

Frankreich. Dr. E. Lefèvre (Le Bouchet par Vert le Petit) hat eine Korrespondenz angeregt, die Elektrochemiker verschiedener Länder in der Kunstsprache „Esperanto" führen sollen, in erster Linie, um die technischen Ausdrücke zu erproben.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 30. März 1906. Nr. 13. (S. 245—256.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

FORTSCHRITTE UND NEUERUNGEN IN DER METALLURGIE DES ZINNS, SPECIELL IN ELEKTROCHEMISCHER HINSICHT, SEIT DEM JAHRE 1904.

Von Dr. *H. Mennicke.*

Auch im letzten Jahre bezogen sich die neuen Verfahren und Verbesserungen mehr auf die Verarbeitung von zinnhaltigen Abfällen und Rückständen, sowie Zinnpräparaten, als auf die Gewinnung des Metalles aus seinen Erzen; wenigstens hat sich meine, im letzten Jahresbericht ausgesprochene Hoffnung nicht erfüllt, dass praktisch brauchbare Verfahren für die schmelzelektrolytische Gewinnung des *Sn* gefunden würden. Insbesondere wurden neue grössere elektrolytische Zinnraffinationsanlagen nicht errichtet, trotzdem unter Umständen zweifellos Rentabilität zu erwarten ist, was seine Ursache in den kürzlich in einer längeren Arbeit [1]) beleuchteten Gründen hat. Zinn von einer derartig hohen Reinheit, in der Zink, Kupfer und Blei in gewaltigen Mengen geliefert werden müssen, wird weit weniger verlangt, und da man meist die gewünschte Reinheit durch den gewöhnlichen metallurgischen Prozess erreichen kann, ist man nicht gezwungen, auf hohen Reinheitsgrad bedacht zu sein, und, da gewisse Schwankungen vorhanden sein dürfen, den Käufern unnötigerweise Zinn zu schenken. Und das soll was heissen, stieg doch Banka im Werte im April 1905 über 140 Lstr., im Dezember 1905 bis über 165 Lstr. pro Tonne. Derartige Preise sind fast immer ein Anzeichen, dass ein gewisser Mangel an Metall auf dem Markt besteht, und diese Verhältnisse können erst recht nicht Veranlassung geben, besonders reines Zinn zu liefern und für die unreineren Sorten elektrolytische Raffinationen durchzuführen.

Ich habe Versuche angestellt, Bleizinnlegierungen elektrolytisch aufzuarbeiten und zu trennen, wobei ich Fluss-, resp. Kieselflusssäure und deren Zinnsalze als Elektrolyt anwandte [2]). Metallabfälle, die Zinn, Blei, Kupfer und Antimon enthielten, auf elektrischem Wege zu scheiden, hat P. Watanabe [3]) versucht. Er verschmolz die Späne zur Legierung und hing sie als Anode in ein Bad von Aetznatron. Die Resultate waren negativ. Die elektrochemische Entzinnung von Weissblechabfällen anderseits hat weitere Fortschritte gemacht. Als Ausgangsmaterialien für eine elektrochemische Zinngewinnung überhaupt kommen nur Erze, Aschen, Legierungen und Blechabfälle in Frage, und zwar kann, da die Schmelzflusselektrolyse positive Resultate bisher nicht ergab, die Gewinnung nur auf nassem Wege geschehen. Da die sogen. Zinnaschen in ihrer Zusammensetzung sehr variieren, kann von einer direkten elektrolytischen Aufarbeitung und Trennung nicht die Rede sein. Man würde in den meisten Fällen zu einer Kombination von metallurgischer, rein chemischer und elektrochemischer Behandlung greifen müssen. Da diese aber irgend welche Vorteile gegen die rein hüttenmännische Verarbeitung zur Zeit nicht hat, und da die durch letztere erzeugten Legierungen direkt oder indirekt sofortigen Absatz haben, brachte man der rein elektrolytischen Aufarbeitung bisher nicht genügend Interesse entgegen.

Die Zinnstatistiken und Marktberichte beweisen, dass die Nachfrage relativ grösser als die Produktion ist. Angeblich sind grosse Zinnlager in China, Nordamerika und Südafrika entdeckt worden, aber es scheint zweifelhaft, ob diese den Markt beeinflussen werden. Von grossem Einfluss auf den ganzen Zinnmarkt ist jedoch der amerikanische Konsum. Während vor etwa zehn Jahren in England und Amerika 10 Millionen Kisten Zinnblech hergestellt wurden, beträgt die Fabrikation heute etwa 22 Millionen. Diesem Zuwachs von etwa 100 % steht ein Zuwachs der Zinnproduktion von etwa 20 % gegenüber. Doch ist zu bedenken, dass die Weissbleche infolge der elektrolytischen Verzinnung heute weit weniger Zinn enthalten als früher, ein Faktor, mit dem die Weissblechentzinnungs-Fabriken rechnen müssen. Amerika mag etwa 35000 bis 40000 Tonnen Zinn konsumieren; zu den bedeutendsten Abnehmern gehört die Tin Plate and Americ. Can Co. Der Bedarf dürfte aber noch erheblich zunehmen, da nachweislich in den verflossenen zwei Jahren die Weissblechfabrikation wegen grösserer älterer Lagerbestände etwas nachgelassen hatte, obgleich die Maschinen zur Büchsenfabrikation

1) Elektroch. Zeitschr. **11**, 223, 245 (1905); **12**, 1, 27; H. Mennicke: Fortschritte auf dem Gebiet der Entzinnung von Weissblechabfällen u. s. w. seit dem Jahre 1902, besonders in elektrochemischer Hinsicht.

2) Elektrochem. Zeitschr. **1905**; H. Mennicke: Elektrolytische Raffination mit Fluss- und Kieselflusssäure.

3) Metallurgie **2**, 145 (1905).

derartig vervollkommnet sind, dass bedeutend weniger Weissblech als früher verbraucht worden ist. Daraus ergeben sich für die elektrochemische Entzinnungsindustrie die zwei wichtigen Tatsachen, dass einmal nämlich der Gehalt der Weissblechabfälle auf ein Minimum angekommen ist und anderseits die Abfälle selbst der Menge nach eine weitere Reduktion nicht erfahren werden.

Die gegenwärtigen extremen Preise verursachen eine lebhaftere Produktion; die Zinnhütten, die sich mit der Verarbeitung zinnhaltiger Aschen befassen, sowie die elektrochemischen Fabriken zur Aufarbeitung der Weissblechabfälle suchen ihre Produktion so viel wie möglich zu vergrössern.

Wenn auch die Industrie der elektrochemischen Entzinnung von Weissblechabfällen nicht mehr in dem hohen Grade gewinnbringend ist, wie früher, speziell in Deutschland, da das Rohmaterial den denkbar höchsten Preis ziemlich erreicht hat, so hat sie trotzdem, besonders im Ausland, weitere Ausdehnung gefunden. So sind neue Fabriken in Italien, Brasilien und in den Vereinigten Staaten entstanden. Hier sind speziell folgende Werke erwähnenswert:

Johnston and Jennings Co., Cleveland und Chicago;
Ammonia Co., Philadelphia;
American Can Co., New York;
Continental Can Co., Syracuse, N.-Y.;
Vulcan Detinning Co., Sewaren, N.-J.

Ferner sind kleinere Anlagen in St. Louis und anderen Orten gebaut. Einige der genannten Firmen stehen unseren deutschen Werken nicht nach.

Die Preise der Abfälle sind etwa 10 bis 15 % billiger als in Deutschland, was allein den Import amerikanischer Abfälle nach Europa ermöglicht, wenn auch in den Vereinigten Staaten die Preise in den letzten Jahren enorm hoch gegangen sind. Einige der obigen Firmen verarbeiten ihre eigenen Abfälle.

Die genannten Werke arbeiten meist nach dem bekannten alkalischen Stannatverfahren. Epochemachende Aenderungen und Verbesserungen sind nicht eingetreten. Teilweise benutzen sie noch immer durch Dampfschlangen einzeln angewärmte Bäder, was infolge deren Verzinnung, die trotz bester Isolierung mit der Zeit doch eintritt, zu grossen Störungen und Unannehmlichkeiten führt. Praktisch sehr bewährt hat sich die von mir wiederholt angewendete Erhitzung der Lauge durch Abhitze, Abdampf u. s. w. oder auch durch direkte Feuerung. Letzteres empfiehlt sich besonders da, wo man irgend welche Motoren als treibende Kraft verwendet. Ebenfalls gute Resultate erzielt man, wenn man die Fällung des Zinnoxydhydrats zwecks Regeneration des Elektrolyten durch Sättigung der Lauge mit Rauchgasen vornimmt. Sorgt man für Anlage einer Flugstaubkammer vor dem Carboniseur, heizt man ferner mit Koks, solange diese Oxydfällung vor sich geht, was sich praktisch gut durchführen lässt, so erhält man reine und auf diese Weise sehr billig hergestellte Präparate. Aus dem Abzugskanal des Vorwärmers werden die Rauchgase durch den Elektrolyt gesaugt oder gepresst. Durch geschickte und zweckmässige Aufstellung der zur Regeneration gehörigen Apparate erreicht man bei Vorwärmern mit direkter Feuerung durch diese selbst oder durch ihre Abgase eine Vorwärmung der Laugen, der dazu nötigen Wässer und der Abwässer bis auf die erforderliche Temperatur.

Zwecks vollkommener Reinigung der Rauchgase wende ich noch einen besonders konstruierten Wäscher an, den ich kurz vor dem Fällgefäss in die Leitung, durch welche die kohlensäurehaltigen Gase ziehen, einschalte. Ich habe auf diese Weise sehr ökonomische und gute Resultate erzielt. Sowohl der elektrolytisch erhaltene Zinnschwamm vor dem Pressen, als auch der beim Ausschmelzen erhaltene Rückstand werden zweckmässig nachher mit heissem Wasser auf Sodasalze ausgewaschen und diese dünnen Laugen dem Betrieb wieder zugeführt. Den gepressten Zinnschwamm schmilzt man zunächst in eisernen Röhren, Kesseln, Retorten oder Oefen, möglichst unter Luftabschluss, mit indirektem Feuer bei niederer Temperatur, derart, dass das ausschmelzende Metall direkt abfliessen kann. Nur die Rückstände verarbeitet man auf dem Schmelzreduktionswege weiter. Bei geringsten Verlusten werden dadurch die besten Resultate erhalten, und der Schmelzprozess wirkt zugleich als Saigerung.

Hinsichtlich der elektrochemischen Gesamt-Zinnproduktion[1]) lässt sich eine einwandsfreie Zahl nicht aufstellen; auch aus der Menge der verarbeiteten Abfälle u. s. w. kann man auf keine richtige Menge schliessen, einmal, weil Ausbeute und Zinngehalt ausserordentlich schwanken — letzterer zwischen $1\frac{1}{2}$ und $3\frac{1}{2}$ % — und weil zum anderen manche Firmen die erhaltenen ascheartigen Schmelzrückstände an Zinnhütten weitergeben. Der Gehalt der Abfälle variiert — wie schon gesagt — ausserordentlich. In Deutschland kommen selten solche mit über $2\frac{1}{2}$ % zur Verarbeitung, während in Italien, und überhaupt Südeuropa öfters Abfälle mit 3 bis $3\frac{1}{2}$ % sich vorfinden. Die Preise sind immer noch sehr hoch; in Italien kosteten die teuersten Abfälle Ende des Jahres 1904 stark variierend 70 bis 92,5 Frcs., Anfang des Jahres 1905 schon 92 bis 100 Frcs.

1) Elektrotechn. Zeitschr. **26**, 77 (1905); Chem.-Ztg. (Repert.) **29**, 39 (1905); ebenda Nr. **16** (1905).

Kleinere Mengen guter Abfälle waren öfters aber auch schon für 40 bis 60 Frcs. zu haben. Das entzinnte Eisen wurde mit 60 bis 75 Frcs. bezahlt, teilweise noch höher. Alte Blechtrommeln kosteten 20 Frcs; Büchsen mit Lot, alt und neu: 40 Frcs. Für letztere wird in Deutschland jetzt sogar noch weit mehr bezahlt. Es sei noch erwähnt, dass die Schweiz etwa 1000 Tonnen verarbeitet, Deutschland etwa 40000 Tonnen, Italien 2500 bis 3000 Tonnen, dagegen produziert England allein 20000 Tonnen Abfälle.

In Italien existiert eine elektrolytische Entzinnungsanlage, in der ein saures Verfahren Anwendung findet. Doch arbeitet sie nicht besonders rentabel, und sie wird wohl auch in Kürze das Schicksal ihrer Geschwister teilen. Nur unterscheidet sich diese Anlage vorteilhaft insofern von anderen, dass Entzinnung und Metallabscheidung in denselben Bädern stattfindet. Letztere sind aus Holz und etwa 60 cm hoch, 150 cm lang, 110 cm breit. Anode ist jedesmal ein Weissblechbündel; die Kathoden sind zwei an den Enden des Bades eintauchende Platten, so dass die Anode in der Mitte hängt. Das Bündel wiegt etwa je 10 kg; die Bäder sind hintereinander geschaltet, eine gewisse Anzahl ist zu einer Serie gruppiert. Der Elektrolyt ist verdünnte kalte Salzsäure, die Klemmspannung pro Bad 2 Volt. Eine Charge dauert etwa 4 Stunden. Die Metallausbeute beträgt 73 %. Beim Verschmelzen des ziemlich kristallinischen Metallschwammes hat die Anlage noch weitere 2 % Verlust vom Gesamtzinn der Abfälle in Form von Asche. Es scheint, dass die betreffende Firma das Verfahren nicht genügend ausgearbeitet hat, sonst müsste sich sicher etwas mehr Zinn wiedergewinnen lassen. Die Nachteile dieser und ähnlicher Anlagen sind von mir früher an anderen Orten eingehend beleuchtet worden. Besonders unangenehm und kostspielig bei diesem Werke ist die erforderliche grosse Bäderzahl.

Bei dem Aetznatronentzinnungs-Verfahren möchte ich zur Vermeidung von Kurzschlüssen in den Laugenleitungen der hintereinander geschalteten Bäder noch die zweckmässige Einrichtung erwähnen, die Verbindungsröhren von möglichst grossem Durchmesser zu nehmen und diese durch Gummischläuche von bedeutender Länge und grosser Weite zu verbinden. Um diesen einen festen Halt zu geben, kleidet man sie in Holzleisten ein, die ihrerseits durch eiserne Spangen zusammengezogen werden. Ich empfehle als genügend und praktisch bequem anbringbar die **S**-Form. Welche Gestalt Borchers[1]) empfiehlt, ist mir nicht bekannt.

1) Borchers, Metallurgie, 2. Aufl., S. 340 u. 341.

Kürzlich wurde auf die spiralförmige Anordnung dieser Schläuche dem P. E. Preschlins ein Patent[1]) erteilt.

Von den Verfahren mit organischen Säuren sei das englische Patent 25550 vom 23. November 1903[2]) ab erwähnt. Als Elektrolyt dient eine gemischte Lösung von Doppelzinnsalz aus Zinnchlorid und Salmiak, resp. Ammoniumsulfat, letztere im Ueberschuss, und organischen Säuren, wie Milch-, Bernstein-, Buttersäure oder dergl., resp. deren Salze. Es sollen Zinn aus Krätzen, Lösungen, Rückständen, Aschen u. s. w. gewonnen werden.

Betreffs des Bergsoëverfahrens[3]) sei erwähnt, dass meine schon vor Jahren gemachte Voraussagung, dass beträchtliche Mengen Eisen in Lösung gehen werden, sich unterdes bestätigt hat. 20 % Eisen lösen sich mit dem Zinn; das Elektrolytmetall ist stark mit Eisen verunreinigt. Kraftverbrauch: 47 Kilowatt (65 HP) für 1 Tonne Zinn = etwa 83 % Stromausbeute.

Bezüglich der Stromverluste durch Kontaktwiderstände möchte ich folgendes bemerken: In einem Grossbetrieb zur Entzinnung von Weissblechabfällen ist es bei dem oftmaligen Einsetzen und Herausheben der Anodenkörbe absolut nötig, den Kontakt zwischen den einzelnen Anoden und Kathoden und ihren zugehörigen Polzuleitungen auf einfachste Art, dabei möglichst stabil, herzustellen. Am nächstliegendsten wäre es ja, das Bad selbst als Kathode zu nehmen, so dass hier lose Kontaktstellen ausgeschlossen wären. Wie schon früher erörtert, ist es aber von grossem Vorteil, Kathodenplatten einzusetzen und das Bad zu isolieren. Das einfachste wäre nunmehr, auf den Badrändern isoliert untereinander angebrachte Schienen — verkupferte Eisenvierkanteisen, Flacheisen oder massive Kupferstangen — für den positiven und negativen Strom anzubringen und die Anoden und Kathoden quer mit ihren Trägerbügeln direkt aufzulegen. Irgend welchen Vorteil mit Vorrichtungen, um zwecks besseren Kontaktes die Trägerbügel fester an die Hauptleitungen anzudrücken, erreicht man kaum. Im Gegenteil wirken sie infolge Versagens oft nur störend. Das Praktischste ist, den Anoden und Kathoden eine gewisse Schwere, der die Stabilität der Installation der Hauptleitungen angepasst ist, zu geben, wodurch ein genügender Druck für guten Kontakt erzielt wird. Um diesen noch zu verbessern, macht man die Trägerbügel aus starkem, breitem Flacheisen und befestigt sie derartig an die Anoden und Kathoden, dass letztere, wenn eingehängt, sich in lotrechter

1) D. R.-P. Nr. 146608 vom 12. September 1901 ab.
2) F. E. Clotten, Frankfurt a. M.
3) Eng. and Mining Journ. **79**, 428 (1905); Chem. Zeitschr. **15** (1905).

Lage in Schwebe befinden und die Träger an den Enden vollständig mit den Flachseiten auf den Hauptleitungen aufliegen. Die Bügel müssen natürlich massiv genug sein, um ein Verbiegen während des Arbeitens auch bei Stoss und voller Belastung auszuschliessen. Das Bad soll möglichst horizontal aufgestellt, die Strom-Hauptleitungen genau parallel mit den Badrändern und ebenfalls horizontal montiert sein. Die ganze Installation muss sehr grosse Festigkeit aufweisen. Selbst beim Erwärmen, z. B. durch den heissen Elektrolyten, schlechten Kontakt u. s. w., soll kein Verziehen möglich sein. Zur Erzielung guten Kontaktes tragen Unterlegen der Berührungsstellen mit Kupferplättchen und Vernieten der Kathodenplatten mit dem Trägergestell durch Kupferstifte viel bei. Schlechter Kontakt gibt sich durch Erwärmen zu erkennen, und B. Magnus[1]) hat in einer elektrolytischen Kupferraffination, wo die Installation der Bäder auf ähnliche Weise, wie eben von mir beschrieben, durchgeführt war, berechnet, dass die grössten Verluste in der positiven Leitung und den Anodenträgern statthaben. Der Energieverlust in den Kontakten betrug 22,1 %. An und für sich sind Form und Gestalt der Anoden- und Kathodenträger gleichgültig; doch soll man den Elektroden möglichst viel Kontakte mit den Hauptleitungen geben; das wäre in diesem Fall für die Anoden auf jeder Badseite zwei und für die Kathoden je einer; die Elektrodenplatten oder Körbe und die Träger dürfen nicht durch Haken oder dergl. verbunden werden, man verbindet sie vielmehr zu einem Stück. Ein grosser Fehler wird endlich in der Wahl der Grössen der Elektrodenflächen und ihren Abständen vom Bad für den Fall gemacht, dass letzteres isoliert ist; das sogen. Kochen an den Bäderwänden darf nie eintreten und somit den Kurzschluss des Bades und der Elektroden beweisen. Von mir praktisch erprobte Verhältnisse sind folgende: Kathodenfläche 88 cm hoch, 62 cm breit; Abstand der Kathodenränder vom Bad 19 cm; Abstand der Kathodenseiten vom Bad an den Enden 20,5 cm.

Was die Beschaffenheit des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles betrifft, so dürften die sauren Verfahren den alkalischen überlegen sein. Wiederholt hat man nun, speziell in der Galvanoplastik, mit Erfolg durch Zusatz eines Kolloïds, wie Leim, die Abscheidung festhaftender, feinkörniger und reiner gemacht. Auch mit rotierenden Kathoden unter Anwendung grösserer Stromdichten sind gute Resultate erzielt worden, z. B. bei der Bleiraffination mittels Kieselflusssäure[2]). Es dürfte sich empfehlen, Versuche in dieser Richtung auch bei der elektrolytischen Entzinnung mittels Säuren anzustellen. Könnte ein Niederschlag erzielt werden, der in seinen Eigenschaften einem Metallguss ähnlich wäre, so würde sich die elektrochemische Entzinnung weit rentabler gestalten als jetzt, und dem sauren Verfahren die Konkurrenzfähigkeit wiedergegeben.

[1]) Electrochemical Industry, New York, **1**, 561 (1903).
[2]) W. D. Bancroft, Journ. Franklin Institute **160**, 139 (1905).

Neue Verfahren: Auch das verflossene Jahr bringt wieder eine Reihe von Patenten auf Methoden und Apparate, obgleich eine ganz merkliche Abflauung stattgefunden hat. Diese Reaktion war nur zu erwarten.

Engl. Pat. 5488 vom 29. März 1905. Roberts. Apparat zum Niederschlag von Zinn auf Oberflächen von Platten u. s. w.

Span. Pat. 35635 vom 16. März 1905. H. de Pedro Abella. Elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Weissblechabfällen.

Ital. Pat., Anmeldung vom 18. Juli 1905. Th. Goldschmidt-Essen a. Rh. Entzinnen von Weissblechabfällen.

Franz. Pat. 356228 vom 18. Juli 1905. Th. Goldschmidt-Essen a. R. Entzinnen von Weissblechabfällen.

Amerik. Pat. 783726 vom 28. Februar 1905. F. von Kügelgen und G. O. Seward. Entzinnungsverfahren.

Gelöscht wurden die Verfahren:

118358 (Kl. 40) vom 18. Mai 1900. Elektrolytische Ausfällung von Zinn im chemisch reinen Zustand.

142433 (Kl. 40) vom 1. März 1900. Elektrolytisches Entzinnen von Weissblechabfällen und gleichzeitige Erzeugung von elektrischer Energie.

152989 (Kl. 40) vom 19. Juni 1902. Elektrolytisches Gewinnen von chemisch reinem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen aller Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle.

Der Vollständigkeit halber mögen noch folgende Verfahren erwähnt werden, die teils mit Anwendung finden können, teils genannt zu werden verdienen, weil zur Verarbeitung desselben Rohmateriales bestimmt:

Belg. Pat. 182681 vom 22. Februar 1905 und D. R.-P. angemeldet G. 20704. Th. Goldschmidt-Essen a. R. Mechanisches Behandeln von alten Weissblechbüchsen zur Zinnabscheidung und Eisenwiedergewinnung.

D. R.-P. angemeldet P. 16906 (Kl. 48) vom 13. Februar 1905. Dr. W. Pfanhauser und Dr. F. Fischer-Berlin. Elektrolytische Herstellung eines rostschützenden Ueberzuges von Zinn oder Zink auf Eisen und Stahl.

Amerik. Pat. 801820. C. A. Wittes-Hamburg (The Straits Trading Co., Ltd., Singapore). Abscheidung von Zinn aus Bleilegierungen.

D. R.-P. angemeldet G. 21066 (Kl. 40) vom 9. März 1905. Th. Goldschmidt-Essen a. R. Entzinnen von Weissblechabfällen mittels Chlors.

D. R.-P. angemeldet 21087 (Kl. 40) vom 9. März 1905. Th. Goldschmidt-Essen a. R. Erzielung schwer rostenden Eisens bei dem Entzinnen von Weissblechabfällen mittels trockenen Chlorierungsverfahrens und nachfolgender Waschung.

Bei der Verhüttung des Zinnschwammes könnten in Frage kommen:

D. R.-P. 158085 vom 30. September 1902. G. J. Snelus-Frizington, England. Reinigen der Gichtgase von Flugstaub.

Nach diesem Verfahren sollen in einem Schachtofen, in dem neben dem Brennstoff noch Zuschläge als Ziegelmehl, Ton, Soda aufgegeben wurden, die Ofengase zwecks Reinigung und Wiedergewinnung des Flugstaubes durch die glühende Schicht geleitet werden. Die erwähnten Zuschläge sollen so bemessen werden, dass eine leichtflüssige Trisilikatschlacke resultiert, welche alle festen Teile der Ofengase zurückhalten soll, während die oberen Zonen durch Dampf gekühlt werden.

Abgesehen davon, dass der Schachtofen wieder flugstaubhaltige Ofengase liefert, dürfte die technische Zuführung und Durchsaugung der Ofengase durch die flüssigen oder glühenden Schachtofenschichten in vollkommener Weise kaum möglich sein.

Luxemb. Pat. 5438 vom 20. Februar 1903. H. Koehl und E. Heynen-Malstatt-Burbach. Flugstaub-Nutzbarmachung.

Von weiterem Interesse für die Metallurgie des Zinns sind:

Franz. Pat. 174567. Frederich Furneaux Hunt. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metalloxyden und Hydroxyden.

D. R.-P. angemeldet E. 7917 (Kl. 40a) vom 5. Oktober 1905. Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metallverbindungen aus metallischen Rückständen, Abfällen u. s. w. mittels Natriumbisulfats.

In Kürze werde ich auf einzelne dieser Verfahren eingehen:

Der Prozess der elektrolytischen Darstellung von Metalloxyden und Hydraten nach Hunt ist absolut nichts Neues, ausser der wechselnden Umschaltung der Pole, wodurch eine gleichmässigere und bessere Abnutzung der Elektroden erzielt werden soll. Hunt wendet Neutralsalze der Alkalien und Erdalkalien an, deren Säureradikal unter Bildung freier kaustischer Alkalien, resp. Erden sich mit dem Metall zu dessen Salz verbindet, wodurch die Hydrate unter Einwirkung der Alkalien ausfallen. Diese Hydrate sollen dann durch Trocknen, Glühen oder mittels oxydierender Körper in die entsprechenden Oxyde, resp. Superoxyde übergeführt werden. Der Prozess soll im allgemeinen von der Temperatur und Stärke des Elektrolyten, sowie Stromdichte unabhängig sein, doch wäre es vorteilhafter, warme Lösungen zu verwenden und die geeignetsten Verhältnisse festzulegen. Die sehr weitschweifige Patentschrift bringt sogar Erklärungen der Umsetzungen der einzelnen Metallsalze mit Alkali. Selbst wenn der vom Erfinder angegebene Erfolg einträte, würde die Ueberführung in die Oxyde in den meisten Fällen wertlos sein, da diese Präparate ganz andere und weit minderwertigere Eigenschaften haben als die auf üblichem Wege durch Verbrennen des Metalles dargestellten Oxyde, so dass ihre Verwendung so gut wie ausgeschlossen ist. Da aber gerade die Darstellung der Oxyde weit wichtiger als die der Hydrate ist, verliert das Verfahren sehr viel an Bedeutung.

Der Pfanhauser-Fischer'sche Prozess zur Darstellung festhaftender elektrolytischer Zinnüberzüge besteht im Gegensatz zu dem alten feuerflüssigen oder den neueren rein elektrochemischen Verfahren darin, dass Schmelzelektrolyse mit Zinnsalz vorgenommen wird. Dadurch erzielt man, dass einmal der zu verzinnende Gegenstand sich tatsächlich mit dem aufzutragenden Metall legiert, und dass zum anderen ein Abspringen unmöglich ist. Im besonderen wird eine in jeder beliebigen Weise und Stärke ausführbare Verzinnung erreicht. Das Verfahren erzielt also die Resultate der beiden bisher üblichen Wege in einer Operation, wodurch gleichzeitig wegen des legierten Zustandes speziell ein vor Rost schützender wirksamer Ueberzug erhalten wird.

Das amerikanische Patent der Extraktion von Zinn aus Zinnbleilegierungen entbehrt in der beanspruchten Form jeder Bedeutung, da einmal das Verfahren der oxydierenden Schmelzung längst bekannt und dauernd angewandt, ferner durch andere hüttenmännische Operationen bei weitem übertroffen wird. Uebrigens ist eine totale Scheidung von Zinn und Blei auch auf diesem Wege nie möglich.

Betreffs des Patentes der elektrochemischen Fabrik Kempen a. Rh. sei bemerkt, dass der Anspruch des zu schützenden Verfahrens für Verarbeitung von Rückständen u. s. w. gelten soll, die die Metalle als solche enthalten. Da nun Aschen, Krätzen, Abbrände u. s. w. das Metall nur zum Bruchteil im metallischen Zu-

stand, sonst natürlich durchweg verbrannt, d. h. oxydiert, enthalten, erfährt das Patent eine derartige Reduktion, dass es für Hüttenprodukte gar keinen Wert mehr hat, zumal da für die anderen Aschen, welche gewöhnlich doch stets kleine Partieen metallischer Körner enthalten, schon Patente bestehen. Eine scharfe Abgrenzung und ein sicherer Schutz des Verfahrens in seiner Anmeldungsweise ist daher unmöglich. Neben einer Reihe von Uebelständen, unter anderen der grossen Menge Glaubersalz bei der Aufarbeitung der erhaltenen Metalllösungen, kommt als besonders schwerwiegend der Umstand in Betracht, dass bei Gegenwart von Zinn und Antimon beide Metalle teils als Oxyd zurückbleiben, teils als Sulfate mit in Lösung gehen und erst unter gewissen Verhältnissen daraus wieder entfernt werden können. Da das Zinn das wertvollste überhaupt in Frage kommende Metall ist, so gibt es einmal bedeutende Verluste oder weitere Aufarbeitungskosten, resp. unreine Salze und Metalle. Das Verfahren hätte nur erfolgreiche Anwendungsaussichten für Metallspäne, -abfälle u. s. w., die frei von Zinn und Antimon sind und wo die betreffenden vorhandenen Metalle elektrolytisch oder durch Fällen mittels anderer Metalle entfernt werden können.

In der Patentanmeldung G. 20704 der Firma Th. Goldschmidt wird zuerst auseinandergesetzt, weshalb bisher Weissblechbüchsen für die elektrochemische Aufarbeitung wirksam und rationell nicht hätten verarbeitet werden können. Als hauptsächlichste Gründe werden angegeben: Erforderliches Zerschneiden der Büchsen, dementsprechender Zeit- und Geldverlust, Aufeinanderliegen der zerteilten Abfälle, unvollständige Entzinnung, oder bei direkter Verwendung der Büchsen ungenügende Zirkulation des Elektrolyten und beim Herausnehmen Verlust an Lösung. Im allgemeinen treffen diese Einwände zu. Zur Beseitigung dieser Uebelstände wendet die Erfinderin nach genanntem Patent Maschinen an, durch welche die Büchsen gleichzeitig gepresst und gelocht werden. Beides geschieht in zweckmässiger Weise. Die verschiedenen Apparate, welche in der Patentschrift skizziert sind, erinnern teilweise stark an das bekannte Erz-, Mineral- und Knochenbrechersystem. Zum Durchbohren dienen dabei in Walzen, Platten u. s. w. eingesetzte Stifte. Es fragt sich nur, ob diese Maschinen nicht einer zu grossen Reparaturbedürftigkeit unterliegen werden.

Die beiden Anmeldungen G. 21066 und 21087 betreffen rein chemische Verfahren zur Entzinnung von Weissblechabfällen mittels Chlors und zur gleichzeitigen Erzielung eines schwer rostenden Eisenbleches. Die Behandlung mit Chlor an und für sich ist längst bekannt. Die Erfinderin aber wendet variierenden Druck an und saugt die Reste des entstandenen Zinnchlorids und des verbrauchten Chlors unter Zuhilfenahme inerter Gase aus dem Druckbehälter ab. Durch Anwendung von Ueberdruck wird erzielt, dass die entzinnenden Chlorgase auch z. B. an solche Stellen der Abfälle dringen, wo diese fast aufeinander liegen, wo also bei normalem Druck, trockenem und kaltem Chlorgas sonst eine totale Entzinnung unmöglich wäre. Gleichen Effekt kann man auch durch Druckverminderung erzielen. Der Prozess muss kalt und möglichst trocken durchgeführt werden, das Eisen soll unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen werden und das gebildete Zinntetrachlorid ablaufen; letzteres ist wasserfrei, und speziell eben diesem Zustand wird die Widerstandsfähigkeit des Eisens zugeschrieben. Je grösser der Druck ist und je öfters ein Druckwechsel stattfindet, um so stärker kann das sonst so sperrige Gut der Abfälle gepresst werden. Nach der Erfinderin soll die Entzinnung von 1 Tonne auf $^1/_2$ bis 1 cbm Raum zusammengepresster Abfälle ebenso tadellos wie bei dem üblichen sperrigen Gut vor sich gehen. Ja, man kann sogar die Abfälle zu 50 bis 60 kg-Paketen, wie sie im entzinnten Zustand in die Martinöfen chargiert werden, zusammenpressen und diese nun entzinnen. Tatsächlich wird dadurch grosse Ersparnis an Zeit, Arbeitskraft, Raum und Apparaten erzielt.

Das Pressen der Abfälle geschieht in entsprechenden Maschinen. Die Chlorzuleitung muss geregelt werden, um die Erwärmung zu vermeiden; sonst treten die dem alten Verfahren anhaftenden Uebelstände auf. Der Vorgang des eigentlichen Entzinnungsprozesses ist beendet, sobald der Druck, der während der Reaktion nach und nach steigt, konstant bleibt, und zwar auch bei dem Schliessen der Chlorzuführung. Beim Absaugen wird derart verfahren, dass man ebenfalls nur getrocknete inerte Gase beim Evakuieren unter steter Erhaltung des Vakuums nachströmen lässt. Auf diese Weise soll ein vom Chlor und Zinnchlorid möglichst freies Produkt, das Schwarzblech, erzielt werden, welches nach beendeter Prozedur aus dem geöffneten Behälter entfernt wird. Diese Eisenabfälle werden nochmals gewaschen — erst mit Wasser, dann mit einer verdünnten Alkalilauge —, wodurch ein schönes, mattgraues, glänzendes und nicht rostendes Eisenblech erhalten werden soll.

Der Patentschrift sind Skizzen des Chlor-Extraktionsapparates angefügt.

Mag die Anwendung variierenden Druckes auch die Verwendung gepressten Rohmateriales gestatten und eine sorgfältigere und intensivere Entzinnung bewirken, so bezweifle ich doch,

dass das Eisen wirklich absolut nicht angegriffen wird. Des weiteren ist die Apparatur doch nicht so einfach, als wie sie auf den ersten Blick erscheint. Auch darf nicht übersehen werden, dass Defekte in der Apparatur, z. B. Undichtigkeiten u. s. w., noch weit grössere Verluste als bei dem z. B. als Vergleich herangezogenen Aetznatronverfahren mit sich bringen können.

Auch bezweifle ich, dass reinere Produkte als von dem bekannten alkalischen Prozess erhalten werden.

Während nun in dieser Patentanmeldung die Bildung von Eisenchlorid abgestritten wird, heisst es in der Patentschrift der anderen Anmeldung G. 21087, die eigentlich nur ein Teil, resp. eine Ergänzung der obigen ist, auf S. 2 klar, „dass die Blechabfälle zunächst von dem bei der Entzinnung gebildeten Zinnchlorid und dem überschüssigen Chlor völlig befreit werden, worauf erst zur Entfernung des etwa entstandenen Eisenchlorids eine Waschung erfolgt.“ Das ist also ein Widerspruch. Ferner wird auf S. 3 derselben Anmeldung gesagt, dass das entzinnte Eisenblech stets leicht rostende oder schon gerostete Oberflächen aufweist, wenn es von Verfahren stammt, bei denen Säuren, saure Salze oder Chlor verwendet wurden, gleich, ob es sich um rein chemische oder elektrolytische Prozesse handelt. Allerdings muss ich der Angabe der Anmelderin, dass solch angerostetes Eisenblech für die weitere Verwendung in Martinöfen wenig brauchbar oder stark entwertet sei, teilweise zupflichten. Aber in den obigen, das Rosten der Eisenbleche betreffenden Behauptungen finde ich einen weiteren Widerspruch insofern, als die Erfinderin absolut rostfreies Eisenblech erzielen will, indem sie die Abfälle nach der Entzinnung mit trockenem Chlorgas einer Waschung mit Wasser und Alkalilauge unterwirft. Der Grossbetrieb aber lehrt, dass keine dieser beiden Waschungen eine vollkommene ist; es werden zuletzt immer relativ bedeutende Mengen von gebildetem Kochsalz zurückbleiben, die bekanntlich an der Luft eine starke und beschleunigte Rostung der Abfälle bewirken. Wenn nach Angaben der Erfinderin die Entzinnung und Entfernung der rückständigen Zinnchlorid- und Chlordämpfe eine völlige ist, warum ergibt sich dann noch die Notwendigkeit der Waschung, noch dazu mit Alkali? Dadurch entstehen doch Verluste an Zinn und dem Agens. Selbst bei Waschungen im Entzinnungsapparat dürfte sich ein Entweichen von Chlorgas nicht vermeiden lassen. Ueberhaupt wird die Konzession zu einem Grossbetrieb mit diesem Gas in vielen Gegenden auf ausserordentliche Schwierigkeiten seitens der zuständigen Behörden stossen. Dass die Waschungen unvollkommen sind, ergibt sich schon daraus, das nur Gas unter Druck fähig ist, in alle Winkel der gepressten Abfälle einzudringen, Lösungen aller Art bei gewöhnlichem Druck aber nicht, mithin auch kein Alkali und Wasser. Will man aber auch diese Uebelstände entfernen, so ergibt sich insgesamt eine Arbeitsweise, die der elektrochemischen Entzinnung mit Alkali doch in vielen Punkten nachstehen dürfte, solange man dem Aetznatronstannat-Elektrolyten keinen Kochsalzzusatz gibt. Da die Erfinderin zugibt, dass die auf alkalisch-elektrolytischem Wege erhaltenen Schwarzblechabfälle den Ansprüchen an ein nicht rostendes Eisen genügen, so dürfte ihr neues Verfahren nur Vorzüge gegen die nassen sauren Entzinnungsmethoden aufweisen. Von einem kurzweg „nicht rostenden Eisenblech“ kann überhaupt bei keinem Verfahren die Rede sein, höchstens von „sehr langsam rostenden“ Abfällen. Da es selbstverständlich ist, dass man die sauer reagierenden und damit die Rostung beschleunigenden Materien entfernt, so ist es ebenso natürlich, Waschungen zu deren Entfernung, resp. Vernichtung vorzunehmen, was in beschleunigter Weise bei Säuren mit alkalinischen, bei letzteren mit aciden Wässern geschieht. Solche Laug-, Wasch- oder Aussüssprozesse werden doch in der chemischen Industrie in der mannigfaltigsten Weise längst angewandt! Selbst für den Fall, dass alles wasserfreie Zinnchlorid und alles Chlorgas total entfernt wären, bliebe ein eisenchloridhaltiges Eisen zurück, welches die Verunreinigung nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch, von der sogen. Zwischenschicht der Weissblechabfälle herrührend, mehr im Eisenkern der Bleche enthält. Dieses Eisenchlorid soll durch Waschungen mit Wasser, resp. Alkali entfernt oder unwirksam gemacht werden. Gemäss der Anmeldung würde durch die vollständige Entfernung von Chlor als Agens dieses Lösungsmittel nicht in die Waschprozesse übertragen werden, wodurch zum Unterschied gegen die anderen Verfahren ein nicht rostendes Schwarzblech erzielt würde. Die Erfinderin übersieht aber ganz und gar, dass es nicht auf die Vermeidung der Uebertragung von die Entzinnung bewirkenden chemischen Reagentien in die Waschwässer ankommt, sondern überhaupt eines Stoffes, der dann die Rostung zu erzeugen oder zu beschleunigen vermag. Und zu diesen gehört in ganz hervorragender Weise Eisenchlorid, zu dessen Entfernung sind die Mittel und Wege der anderen Verfahren nötig; ja die alkalinische Behandlung würde die Bildung von Eisenoxyd nur befördern. Der alkalische elektrolytische Entzinnungsprozess weist diese Uebelstände nicht auf, und es ist daher meines Erachtens mehr als zweifelhaft, ob dieses trockene Chlorierungsverfahren im Grossbetrieb die Vorzüge bringen wird, derentwegen das Patent genommen wurde, betreffs rostfreien Eisenbleches. An dieser

Sachlage ändert sich auch dann nichts, wenn die Waschung und Benetzung der Blechabfälle durch Evakuieren wirklich eine totale ist und die Schlussbehandlung mit Alkali nicht als Neutralisation zurückgebliebener Säureradikale, vielmehr als Deckschutzmittel gegen rostende Einflüsse aufzufassen ist.

Zahlreicher als die praktischen Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiet der elektrochemischen Weissblechentzinnung sind die Literaturangaben:

Tin Scrap Recovery Processes: J. B. C. Kershaw[1]) (Electr. Rev., N. Y., **44**, 939 bis 942, 18. Juni 1904). Die wichtigsten bekannten Verfahren, die ich bereits früher a. a. O. beschrieb, werden kurz besprochen, und nur grössere Ausführlichkeit dem Beatson-process, nach dem mit Zinnchlorür oder Sulfid (?!!) gearbeitet wird, gewidmet. Das Zinn wird auf rotierenden Zinn- oder Eisenkathoden niedergeschlagen und einem Druck unterworfen. Die weitere Behandlung ist die übliche. Die Stromausbeute soll 60 % betragen, der Energieaufwand 2500 Kilowatt-Stunden. Es wird angegeben, dass eine deutsche, eine englische und zwei österreichische Anlagen nach diesem Verfahren arbeiten.

Die Anwendung rotierender Kathoden ist tatsächlich empfehlenswert und speziell bei aciden Verfahren wegen der Apparaturverhältnisse leichter durchführbar, als bei dem alkalischen. Meine Behauptung, dass eine elektrolytische Raffination mit saurem Elektrolyten unter anderem rentabel sein kann, scheint sich hier sogar in Kombination mit der Entzinnung zu bewahrheiten.

Elektrolytische Herstellung von Zinnpaste: F. Gelstharp (Chem. News **90**, 324 [1904]). Zinnanoden werden reinen Lösungen von Salzsäure ausgesetzt und der Elektrolyse unterworfen. Der pastenartige Schwamm haftet lose an der Kathode oder schwimmt auf dem Elektrolyt und kann so in beiden Fällen leicht gewonnen werden.

Bemerkung zur elektrolytischen Zinn gewinnung: F. Gelstharp (Chem. News **19**, 1 [1906]).

Verfasser glaubt nachgewiesen zu haben, dass bei der Elektrolyse verdünnter Natronlaugen unter Anwendung von Zinnelektroden die Erscheinung der anfangs geringen, später besonders nach dem Umschalten starken Entwicklung von Wasserstoff bei Benutzung von reinem, blankem Zinn stets eintrat, während altes, etwas oxydiertes Zinn sofortige Zinnausscheidung und starke Gasentwicklung ergab. Gelstharp glaubt deshalb, dass reine Zinnplatten sich anfangs mit einem in Natronlauge unlöslichen dunklen Zinnoxydüberzug bedecken, welcher durch Wasserstoff beim Stromumschalten reduziert wird. Im übrigen hält der Verfasser die elektrolytische Zinngewinnung mittels Aetznatrons für vorteilhafter als die mit sauren Lösungen.

Recovery of Tin from old Cans: The Engineering and Mining Journal, 2. März 1905. In diesem Artikel wird für das Bergsoë-Entzinnungsverfahren Reklame gemacht. Auf die Einzelheiten nochmals einzugehen, ist zwecklos. Der Elektrolyt ist Zinnchlorid und enthält etwa 2 % Zinn. Die Entzinnung von 10 Tonnen alter Kannen erfordert bei 24 Stunden Extraktionszeit 3500 Kubikfuss Tankvolumen. Der Elektrolyt muss alle drei bis vier Monate erneuert werden, da er zuviel Eisen aufgenommen hat. Das Zinn wird in kleinen kristallinischen Prismen von 0,1875 (!) Zoll Länge niedergeschlagen. Der Stromverbrauch beträgt 47 Kilowatt oder 65 PS. pro Tonne Zinn. Die Temperatur ist 70° F. Ist genügend Zinn gelöst, so bildet sich bei der Elektrolyse kein Eisenchlorid, so dass man durch Gehaltskontrolle die Bildung des letzteren vermeiden kann. Das entzinnte Eisen soll rostfrei sein.

Da ich den Bergsoë-Prozess ganz genau kenne, so mag nur bemerkt werden, dass sehr viel Blei bei der Behandlung lothaltiger Kannen im Elektrolyten gelöst bleibt und das Zinn verunreinigt, dass das Eisenblech ganz ausserordentlich stark rostet, und dass das Verfahren trotz seiner Anpreisungen, soviel mir bekannt, von keinem andern Werke in Europa angewandt wird, ausser dem einzigen dänischen Werke, woran Erfinder beteiligt ist.

Emil Bahlsen: Ueber den gegenwärtigen Stand der Zinngewinnung (Metallurgie, Heft 1 bis 3, S. 3 bis 24).

Ein Aufsatz, der speziell hinsichtlich der Gewinnung des Zinns aus Erzen auf hüttenmännischem Wege sehr interessante und fachmännische Details bringt. Betreffs der Elektrochemie des Zinns bringt auch dieser Artikel nur wenig und nichts Neues.

Estrazione Dello Stagno Dei Cascami Di Latta (L'Industria d'Italia. Vol. XIX, Nr. 12, 19. März 1905).

In diesem Artikel wird zunächst auf die amerikanischen Werke zu Chicago, Cleveland und Jersey City hingewiesen. Nach kurzer Wiedergabe der Aufsätze von H. Mennicke[1]) wird wieder des längeren auf den Bergsoë-Entzinnungsprozess[2]) eingegangen und der Vorgang eingehend beschrieben. Der Angriff des Eisens

1) Vergl. auch: The Metallurgist and Electrochemist Vol. I, Part. I, November 1904; Berg- u. Hüttenm. Ztg. **63**, 545 (1904).

1) L'Industria 1902, 254 u. 667.

2) Engl. Patent Nr. 7026; Eng. and Mining Journ. 79, 428 (1905).

durch den Elektrolyten, auf Zinngehalt bezogen, wird zu 20 % angegeben, die Temperatur der Lösung zu 20° C. Die übrigen Einzelheiten sind bekannt. Sehr auffallend ist die grosse Uebereinstimmung aller Referate bezüglich des Bergsoë-Verfahrens. Zuletzt wird in diesem Artikel das Verfahren von Browne Neil[1]) erwähnt, welcher mit Eisenchlorid arbeitet, eine Methode, die längst abgetan und für den glatten Grossbetrieb absolut unbrauchbar ist.

Zinngewinnung „Mount Bischoff". Bezüglich dieses Artikels — S. Fawns, Eng. and Mining Journ. 1905, 79, 471 — ist dasselbe wie für den obigen von Bahlsen zu bemerken.

Abscheidung des Zinns aus seinen Erzen auf elektrometallurgischem Wege (L'Ind. électro-chim. 1905, IX, 26).

Ueber Mikrostruktur des bei der Elektrolyse von Zinnchlorür erhaltenen Zinns an der Hand von Mikrophotographieen sprach A. W. Saposhnikoff in der Russ. Phys. Gesellschaft zu St. Petersburg im März 1904.

Elektrolytische Behandlung der Zinnüberzüge: G. Dary (L'Electricien **29**, 312 [1905]).

Zinn aus Weissblechabfällen in den Vereinigten Staaten (Chemiker-Ztg. 1905, 111).

Ferner finden sich betreffend „Entzinnung" kleinere Notizen in: Monographieen über angewandte Elektrochemie, Bd. 12, 1905: P. Ferchland: Die elektrochemische Industrie Deutschlands.

C. v. Schon: Ueber die elektrochemische Entzinnung nach dem Bergsoë-Prozess (El. Rev. N. Y., **45**, 539).

Die elektrochemische Industrie in Frankreich: Gall (Elektrotechn. Zeitschrift 1905, 3, 76).

Gall hielt diesen Vortrag auf dem Kongress der Houille Blanche nnd kam unter anderem als Vergleich auch auf die elektrolytische Entzinnung der Weissblechabfälle in Deutschland zu sprechen. Gall macht aber insofern mehrere Fehler, als er die Quanten der tatsächlich verarbeiteten Abfälle um etwa die Hälfte zu wenig einschätzt, anderseits die gewonnene Zinnmenge im Verhältnis zu den von ihm angegebenen Weissblechmengen zu 4 bis 5 %, also etwa doppelt so hoch als tatsächlich, angibt.

Für den alkalischen Elektrolyten in seiner Zusammensetzung dürfte die Arbeit von Rog. D. Hall: Beobachtungen über Metallsäuren (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1235 [1904]) interessant sein.

Zum Schluss komme ich auf den Aufsatz von G. Dary im L'Électricien, Revue internationale de l'Électricité, 2. Sér., XXIX, Nr. 751, 312 bis 313 (1905), betitelt; Traitement électrolytique des residus d'étain[1]) zurück. Der Titel ist zu allgemein gehalten, da nur von Weissblechabfällen gesprochen wird. Es werden das Bergsoë-Verfahren sowie der Hemingway-Prozess, letzterer auf der elektrolytischen Lösung mit saurem Ferrisulfat beruhend, erwähnt. Dann wird speziell auf die amerikanischen Marktverhältnisse hingewiesen und gesagt, dass die Abfälle dort zuerst nur 5 Dollar pro Tonne gekostet hätten und aus 30 Tonnen Abfällen 1 Tonne Zinn gewonnen wurden. Weiter werden einige ältere Verfahren erwähnt, wie das von Claus, welches zuerst in London in Anwendung war und auf der Elektrolyse von Sulfostannat, der später eine Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron und Salzsäure vorausging, beruhte. Dann werden die bekannten Daten der Entzinnung mit alkalischen Elektrolyten, mit dem speziell in Deutschland gearbeitet wird, gebracht; z. B. pro Stunde wurden von 10 Amp. 11,2 g Zinn niedergeschlagen und 10 % des gewonnenen Metalls fielen als oxydisches Nebenprodukt ab. Der mittlere Stromverbrauch sei 2500 Kilowattstunden pro Tonne Zinn. Die Darstellungskosten von 1 Tonne Zinn sollen etwa 10 bis 15 % des gewonnenen Metallwertes betragen. In einigen Fabriken wurde ein Elektrolyt reiner 20 prozentiger Natronlauge mit einer Temperatur von 60 bis 70° C. verwendet. Mit 800 Amp. und 8 Volt könne man in einer Woche 10 bis 15 Tonnen Abfälle verarbeiten. Der erhaltene Zinnschwamm soll einer zweiten elektrolytischen Nachbehandlung unterworfen werden. — Dann wird der „Garcia"-Prozess besprochen, auf der Entzinnung mit Eisenchlorid und folgender Elektrolyse beruhend. Dieses Verfahren hat in London wieder eingestellt werden müssen. Ferner wird erwähnt, dass in Deutschland und Frankreich Elektrolyte von Schwefelsäure und Zinnsulfat im Verhältnis 1 : 10 in Holzbottichen unter Gebrauch von kupfernen Kathoden versucht worden wären, wobei die erforderliche Stromstärke 9 Amp. und 1,9 Volt war. Der Elektrolyt hielt sich zwei Monate. — Der Prozess „Gelstharpe" sei in Manchester angewendet worden. Der Dynamo lieferte 1500 Amp. und 5 Volt. Bäderzahl und Gewichtsmengen der Abfälle werden nicht angegeben. — Dary schliesst seinen Artikel mit dem Hinweis, dass die europäischen Werke stark unter der amerikanischen Konkurrenz zu leiden hätten, dass aber das alkalische Entzinnungsverfahren ohne Zweifel das beste sei.

Ueber letzteren Punkt dürfte wohl kein Bedenken mehr herrschen, da selbst die Erfinder saurer Verfahren das zugeben. In vielen Punkten aber ist Dary schlecht informiert, und seine

---

1) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1902, 1083 und 24, 121; J. M. Neil.

1) L'Électricien 1903, II., 69 und 1904, II. 48.

Angaben sind der Korrektur bedürftig. Das Verfahren von Th. Goldschmidt-Essen ist kein Geheimprozess, und die deutschen und amerikanischen Werke arbeiten ziemlich übereinstimmend. Näheres ist aus meinen früheren Arbeiten zu ersehen. Ferner ist die Angabe mit 2500 Kilowatt für 1 Tonne Zinn beim alkalischen Verfahren nur insofern richtig, wenn das Aequivalent zu 1 g pro 1 Amp.-Stunde und 60 % Stromausbeute angenommen werden. Dagegen ist die Angabe Darys, die Arbeitsunkosten seien etwa 10 bis 15 % des gewonnenen Metallwertes, schon deswegen hinfällig, weil der Zinnpreis ganz ausserordentlich schwankt, während die Arbeitsunkosten nur innerhalb gewisser Grenzen variieren. Wie unsinnig diese Angabe ist, erhellt daraus, dass bei einem Gehalt von 2,5 % Zinn 40 Tonnen Abfälle = 1 Tonne Zinn entsprächen und bei einem Kurs von 115 Lstr. = etwa 2300 Mk. das Mittel 12,5 % = $\frac{2300}{40}$ zu 12,5 %, gleich 7,2 Mk. Unkosten pro Tonne Abfälle wären; bei einem Kurs von 165 Lstr. dagegen 10,3 Mk., was eine Differenz von etwa 43 % bedeutet. Uebrigens stimmen beide Berechnungen nicht mit der Praxis überein. Auch die Angabe des Stromverbrauchs mit 10 bis 15 Tonnen bei 6,4 Kilowatt ist nicht richtig. Bei einem gut geleiteten Verfahren der Entzinnung mit alkalischem Elektrolyten lassen sich mit einem Energieaufwand von 6,4 Kilowatt pro Stunde nur 1,55 Tonnen in 10 Stunden entzinnen.

Man gewinnt aus den meisten Referaten den Eindruck, dass die Verfasser sich nur zu oft auf die Angaben anderer stützen, ohne selbst aus praktischer Erfahrung in der Lage zu sein, diese kontrollieren zu können.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 19. März 1906:

1b. H. 34828. Verfahren und Einrichtung zur Scheidung von Erzen nach ihrer magnetischen Empfindlichkeit in mehrere Gruppen mittels umlaufender Magnetwalzen, auf deren Umfang ringförmige Polstücke in Abständen nebeneinander liegen und mit den ungleichnamigen Polenden einander zugekehrt sind. Hernádthaler Ung. Eisenindustrie, Akt.-Ges., Budapest. 2. 3. 05.

1b. P. 16174. Magnetischer Erzscheider mit zwischen Polstücken drehbarer, in der Querrichtung unterteilter Scheidewalze. International Separator Company, Chicago, V. St. A. 13. 6. 04.

12g. St. 9905. Apparat zum Entwickeln von Gas unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe; Zus. z. Anm. St. 8820. H. Stroh, Heilbronn. 15. 11. 05.

12h. Sch. 21080. Verfahren zum Behandeln von Gasen oder Gasgemischen mit dunklen elektrischen Entladungen. A. Schneller, Ginneken bei Breda, und D. Koeleman, 's Gravenhage. 27. 10. 03.

12h. W. 23003. Verfahren zur Elektrolyse zähflüssiger Körper, insbesondere teigartiger Massen. W. Wunder, Nürnberg. 21. 11. 04.

12p. S. 19202. Verfahren zur Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon. F. W. Semmler, Greifswald. 19. 2. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 19. März 1906:

12i. 170351. Verfahren zur Darstellung von Baryumsuperoxydhydrat aus Baryumsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 9. 3. 05.

12i. 170532. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 23. 2 04.

12k. 170554. Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation. A. J. van Eyndhoven, Berlin. 21. 4. 05.

12o. 170533. Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen. J. Becker, Frankfurt a. M. 22. 9. 03.

12o. 170534. Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat. S. Gärtner, Halle a. S. 5. 7. 04.

12p. 170433. Verfahren zur Darstellung von Silber, bezw. Gold, in colloïdaler Form enthaltenden Präparaten. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 14. 7. 00.

12p. 170434. Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweissspaltungsprodukten. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 19. 7. 01.

12p. 170555. Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine); Zus. z. Pat. 165561. E. Merck, Darmstadt. 29. 1. 04.

21b. 170540. Verfahren zur Herstellung von elektrolytisch wirksamem, fein verteiltem Eisenmaterial für negative Polelektroden von Sammlern mit alkalischem Elektrolyten. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 7. 1. 03.

21b. 170558. Metallischer Zusatz zur wirksamen Masse alkalischer Sammler. Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen, Kalk b. Köln. 12. 11. 04.

21f. 170404. Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische Glühlampen aus den Oxyden seltener Erden und Ruthenium oder Osmium. J. M. Canello, Paris. 21. 8. 04.

85a. 170459. Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser mittels Ozon. A. Schneller, Ginneken bei Breda, und D. Koeleman, 's Gravenhage, Holl. 10. 11. 03.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 1. Mai 1906.

Kl. 12e. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglyzolester.** Salicylsäure und Glyzol werden mit Hilfe starker Säuren esterifiziert.

Kl. 12e. E. Merck, Darmstadt. **Verfahren zur Herstellung cyklischer Harnstoffe** (Pyrimidine). Abänderung des vorstehend beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass anstatt Alkalamid freie Alkalimetalle oder deren Alkoholate verwendet werden.

Kl. 12e. E. Merck, Darmstadt. **Verfahren zur Darstellung der Triiminobarbitursäuren** durch Kondensation von Malonitril oder seinen am Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Guanidin, sowie dessen Derivaten und Homologen unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholaten, der Metalle selbst oder deren Amide, oder auch ohne solche Kondensationsmittel.

Kl. 21b. G. A. Wedekind, Hamburg. **Galvanisches Element, bei welchem der Behälter zur Aufnahme der durch Wärme wieder belebbaren, wirksamen Masse der positiven Polelektroden dient,** dadurch gekennzeichnet, dass die Behälterwandung in der für Sammler bekannten Art mit Nuten oder Zapfen, in welche die wirksame Masse eingestrichen wird, versehen und zweckmässig der Dicke der Masseschicht entsprechend ausgebaucht ist.

Kl. 21b. R. Ziegenberg, Berlin. **Zink-Bleisuperoxyd-Element mit einer Elektrolytflüssigkeit,** dadurch gekennzeichnet, dass die negative Polelektrode aus einer Legierung von mehr als 90% Zink und geringen Mengen von Zinn, Blei und Quecksilber besteht, zu dem Zwecke, einen unnützen Zinkverbrauch während des Betriebes wie während der Ruhepausen zu verhindern.

Kl. 40b. **Siemens & Halske, Akt.-Ges.**, Berlin. **Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Sulfatlösungen.** Die Stromdichte an der Anode beträgt entweder an der ganzen Oberfläche oder an einzelnen Stellen ein Vielfaches der Stromdichte an der Kathode.

Einspruchsfrist bis 15. Mai 1906.

Kl. 12b. **Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E. **Verfahren zur Darstellung von Chromsäure aus Chromsulfat auf elektrolytischem Wege.** Man benutzt als Kathodenraum eine unten offene, vom Anodenraum umgebene Glocke und lässt die zu oxydierende Chromsulfatlauge lediglich durch den Anodenraum zirkulieren, wodurch an dem unteren offenen Teile der Glocke eine stagnierende, den Kathodenraum absperrende Flüssigkeitsschicht entsteht, welche ein flüssiges Diaphragma von hohem Leitvermögen bildet.

Kl. 12d. G. E. Cassel, Stockholm. **Elektroden an elektrolytischen Zersetzungsapparaten.** Bei einem elektrolytischen Zersetzungsapparat mit jalousieartig angeordneten Elektroden, deren Lamellen Dach und Boden der Durchgänge für die Ableitung des gebildeten Gases bilden, sind die Lamellen beider Elektroden auf ihrer ganzen Oberseite mit elektrisch nicht leitendem Material bedeckt.

Kl. 75a. D. Helbig, Rom. **Verfahren und Apparat zur Oxydation des atmosphärischen Stickstoffes auf elektrischem Wege.** Der verwendete elektrische Flammbogen wird von feuerfestem Material, wie z. B. von Oxyden des Calciums, umgeben, die in stark erhitztem Zustande eine gesteigerte Leitfähigkeit der in der Nähe befindlichen Gase verursachen und somit in letzterem die Erhaltung langer elektrischer Flammenbogen mit niedrigen Stromspannungen gestattet.

Ungarn.

Einspruchsfrist bis 17. April 1906.

S. 3303. W. S. Simpson, London. **Verfahren und Apparat zum Raffinieren, Reinigen und Legieren von Metallen.**

BÜCHERSCHAU.

Elementare Vorlesungen über Telegraphie und Telephonie. Von Dr. **R. Hellbrun.** Mit 360 Abbildungen. Lieferung 6 bis 9 (Schluss), S. 321—576 und XV. Verlag von Georg Siemens, Berlin W. 1906. Preis jeder Lieferung 1,60 Mk.

Schon aus Anlass der ersten Lieferungen konnten wir (9, 985; 1903) über das nunmehr vollendet vorliegende Werk nur Gutes sagen. Auch die inzwischen hervorgetretenen Urteile der engeren technischen und postalischen Fachpresse haben durchweg gleich anerkennend gelautet. Die neuen Lieferungen beschäftigen sich mit den folgenden Gegenständen: Hughes-Apparat, Kabelströme, Kabelbetrieb, Vielfachbetrieb, Telephon und Mikrophon, telephonische Uebertragung, Fernsprechgehäuse, Funkentelegraphie.

Wie man sieht, ist auch die Funkentelegraphie in einem besonderen Kapitel berücksichtigt. Ein sehr sorgfältiges und vollständiges alphabetisches Register erhöht die Benutzbarkeit des Buches, ebenso wie die grosse Zahl sehr instruktiver Abbildungen die Darstellung in erfreulichster Weise veranschaulicht. Als einen spezifischen Vorzug des Buches muss man hervorheben, dass es den Tenor wirklicher mündlicher Vorlesungen durch die Lebendigkeit des Ausdruckes vollständig gewahrt hat und nicht bloss, wie man das häufig findet, eine wissenschaftliche Behandlung des Gegenstandes darstellt. Für viele Leser wird diese Unmittelbarkeit und Eindringlichkeit des Mitgeteilten das Studium des Buches besonders schmackhaft machen, und es dürfte auch ausserhalb des engeren Fachkreises viele Interessenten finden, da der Gegenstand und seine modernste Entwicklung mit dem täglichen Leben so vielfach in enge Berührung kommt. R. A.

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Von Prof. Dr. **H. Biltz**-Kiel. Zweite Auflage. 64 Seiten mit 8 Figuren. Verlag von Veit & Co., Leipzig. 1906. Preis 2,20 Mk.

Ein erfahrener Lehrer und Analytiker erteilt in diesem handlichen Schriftchen Anleitung zur qualitativen Analyse. Unter den vielen Büchern seiner Art, deren fast in jedem Unterrichtslaboratorium ein anderes benutzt wird, darf das vorliegende als ein modernen Anschauungen besonders entsprechendes rühmend hervorgehoben werden. Durch Randdruck und typographische Hervorhebungen ist auch ohne Tabellen sehr gute Uebersichtlichkeit erreicht, und die ständigen Warnungen vor leicht begangenen Irrtümern und Trugschlüssen sind wohl kaum sonstwo so gewissenhaft angeführt. Sie werden Lehrer und Schüler gleich willkommen sein. Das Buch darf nach allem aufrichtig empfohlen werden. R. A.

Annalen der Elektrotechnik für das Jahr 1906. Monatsberichte über sämtliche Gebiete der elektrotechnischen Wissenschaft und Praxis. Herausgegeben von Zivilingenieur **Fritz Hoppe**-Darmstadt und Diplom-Ingenieur **E. R. Ritter**-Mannheim. Jahrgang I, Nr. 1 (Januarheft). Verlag der Geschäftsstelle der Annalen, Darmstadt. Preis jährlich 15 Mk. (Zwölf Hefte, 1. Heft 28 S.)

Die Zeitschrift kann deshalb als eine Ergänzung der bekannten und beliebten Fortschritte der Elektrotechnik von Strecker betrachtet werden, weil die Referate in dem neuen Blatte ungleich ausführlicher gehalten sind, als in den „Fortschritten". Ob die „Annalen" in Anbetracht der weiten Verbreitung der „Fortschritte" einen buchhändlerischen Erfolg haben werden, lässt sich natürlich nicht vorher sagen. Jedenfalls weist das uns vorliegende Heft viel interessantes und teilweise anderweitig schwer zugängliches Material auf. Das erste Heft referiert Arbeiten über Maschinen, Elemente, Leitungen, Elektrizitätswerke, Beleuchtung, Bahnen, Wärme-Erzeugung, Elektrochemie, Telegraphie u. s. w., theoretisch-physikalische Untersuchungen, Wirtschaftliches, juristische Fragen und anderes. Die Ausführung der Figuren könnte besser sein. Ich möchte aber raten, die Referate aus den Originalarbeiten zu machen, nicht aus anderen Referaten, die, wenn sie gut sind, nur durch wörtliche Wiedergabe referiert werden können. So z. B. ist das Referat S. 46 über die in der Z. f. Elektroch. erschienene Arbeit von Le Blanc über Wechselstromelektrolyse nach Engineering referiert worden, wodurch sich mehrere falsche Auffassungen eingeschlichen haben. H. D.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

Die Siemens-Schuckert-Werke bringen seit einiger Zeit automatische Verkäufer für Energie, sowohl von Elektrizität wie von Gas, in den Handel. Ueber die Einrichtung der Elektrizitätsautomaten hat die Firma eine kleine Broschüre veröffentlicht (dieselbe liegt der heutigen Nummer der Z. f. Elektroch. bei).

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Dr. Fr. Auerbach ist zum technischen Hilfsarbeiter am Kaiserlichen Gesundheitsamt ernannt worden. — Privatdozent Dr. Stock wurde zum Abteilungsvorsteher am chemischen Universitätslaboratorium ernannt.

Bonn. Privatdozent Dr. W. Löb (physik. Chemie) erhielt den Titel Professor.

Charlottenburg. Prof. Dr. R. Müller (Math.) legt sein Lehramt nieder. — Privatdozent Dr. A. Binz (bisher in Bonn) habilitierte sich für Färberei und Zeugdruck an der Technischen Hochschule, Abteilung Chemie.

Darmstadt. Privatdozent Dr. M. Rudolphi (physik. Chemie) erhielt den Charakter als Professor.

Karlsruhe. Dr. Brodmann (Phys.) wurde zum Oberbibliothekar an der Technischen Hochschule ernannt.

Kiel. Der Vorsteher der agrikulturchemischen Anstalt der Universität, Professor Emmerling ist im Alter von 63 Jahren gestorben.

Lausanne. Der Professor der technischen Chemie G. Brélaz starb im Alter von 75 Jahren.

Pavia. Der emer. Professor der Chemie Tullio Brugnatelli starb im Alter von 84 Jahren.

Strassburg. Dr. K. Spiro (physiol. Chemie) und Dr. E. Faust (Pharmakol.) wurden zu Titularprofessoren ernannt.

Washington. Professor S. Piermont Langley, als Erforscher der Wärmestrahlen der Sonne bekannt, ist gestorben.

Wien. Die Chemiker A. Leitner und Dr. F. R. von Arlt wurden zu Mitgliedern des österreichischen Patentamtes ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 13. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1059. Müller, Hans Eduard, Dipl.-Ingenieur, Karlsruhe i. B., Wilhelmstrasse 22; durch G. Just.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1114. Finkh, Dr. Karl, Berlin W., Nollendorf-Strasse 22.
„ 1115. Volkmann, cand. phil. K. Th., Freiburg i. B., Hebel-Strasse 25.
„ 1116. Mellor, Dr. J. W., Longport, Staffs., West View.
Nr. 1117. Bradshaw, Dr. Lawrence, Manchester, The University, Electrochem. Depart.
„ 1118. Liesche, Dr. phil. Otto, Leipzig, Schletter-Strasse 6, I.
„ 1119. Pohl, Franz, Dr. ing., Assistent am Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Dresden.

Adressenänderungen.

Nr. 189. Wolffenstein, jetzt: Berlin W., Meineke-Strasse 24.
„ 509. Hartmann, jetzt: Berlin N. 24, August-Str. 6.
„ 695. Danneel, jetzt: Friedrichshagen am Müggelsee.
„ 837. Abel, jetzt: Privatdozent an der k. k. Technischen Hochschule, Wien IX, Porzellangasse 31 a.
„ 1033. Pick, jetzt: Dr. phil.
„ 1048. Soller, jetzt: Aurec, Hotel Didier.
„ 1063. Fraenckel, jetzt: Heidelberg, Weberstr. 18.

Gestorben.

Nr. 288. Schroers.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 6. April 1906. Nr. 14. (S. 257—280.)

ELEKTROKAPILLARITÄT ALS ERKLÄRUNG DER BEWEGUNGEN SICH AUFLÖSENDER KRISTALLE AUF QUECKSILBER.

Von *A. Thiel.*

K. Schaum[1]) hat beobachtet, dass zahlreiche Stoffe, auf eine unter verdünnter Schwefelsäure befindliche Quecksilberoberfläche gebracht, sehr merkwürdige Bewegungserscheinungen zeigen. Besonders deutlich ist dieses Phänomen an Kristallen von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat zu sehen, deren anfangs geradlinige, bezw. zickzackartige Bewegungen schliesslich in sehr schnelle Rotationen um eine vertikale Achse übergehen.

Schaum führt die beobachteten Erscheinungen auf Auflösungsphänomene zurück. Er hat allerdings wohl einen Zusammenhang mit den Oberflächenspannungs-Verhältnissen des Quecksilbers vermutet, bestimmte Gesetzmässigkeiten aber nicht auffinden können.

Dem Verfasser schien die von Schaum schliesslich gegebene Erklärung nicht recht befriedigend, zumal deswegen, weil derartige Bewegungserscheinungen, wenn vorwiegend durch Auflösungsverhältnisse bedingt, viel allgemeiner sein müssten; er schreibt vielmehr den Oberflächenspannungs-Verhältnissen des Quecksilbers eine äusserst wichtige Rolle beim Zustandekommen der genannten Bewegungen zu und glaubt, auf frühere Beobachtungen anderer Forscher und einige eigene Erfahrungen sich stützend, von diesem Gesichtspunkte aus eine befriedigende Erklärung des Schaumschen Phänomens geben zu können.

Veranlassung, elektrokapillare Erscheinungen zur Erklärung heranzuziehen, gab die Beobachtung, dass während des Verlaufes des Bewegungsphänomens sehr auffallende Bewegungen in der Quecksilberoberfläche sich abspielen. Betrachtet man das Quecksilber in der nächsten Umgebung eines rotierenden Kristalles, so sieht man auf der Oberfläche des Metalles ein äusserst rasches Strömen vom Kristall hinweg, das ebenfalls, wenn auch nicht so deutlich, während der geradlinigen Bewegungen des Kristalles, sehr schön auch beim Festhalten des letzteren an einer bestimmten Stelle der Quecksilberoberfläche, zu erkennen ist. Das Quecksilber fährt unter dem Kristall hinweg sozusagen nach allen Seiten auseinander. Die Ursache dieser raschen Bewegung in der Quecksilberoberfläche ist nun zweifellos die Elektrokapillarität.

Es ist schon sehr lange bekannt, dass durch elektrische Einflüsse Bewegungen auf Quecksilberoberflächen zu stande gebracht werden können. Eine Zusammenstellung hierher gehörender, zum Teil schon recht alter Beobachtungen findet sich bei G. Wiedemann[1]). Die an dieser Stelle gegebenen Erklärungen dürften freilich heute nicht mehr durchweg massgebend sein; es erscheint mir vielmehr eine Erklärung von demselben Gesichtspunkte aus, wie die für das Schaumsche Phänomen zu gebende, plausibler.

Allgemein lassen sich viele der bei Wiedemann mitgeteilten Beobachtungen folgendermassen kurz zusammenfassen:

Werden einer unter einer Elektrolytlösung befindlichen Quecksilbermasse an verschiedenen Stellen verschiedene Potentiale gegen den Elektrolyten erteilt, so entstehen in der Oberfläche des Quecksilbers Bewegungen (Strömungen), deren Richtung und Stärke von der Grösse des Potentials, der Natur des Elektrolyten und der Anwesenheit im Quecksilber gelöster fremder Metalle abhängt.

So läuft z. B., wenn bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure einem grossen Quecksilbertropfen, in den die Kathode — ein Platindraht — eintaucht, eine Platinanode gegenübersteht, eine kräftige Strömung von dem der Anode am nächsten liegenden Ende des Tropfens nach der Eintauchstelle der Kathode hin.

Bringt man ein möglichst schmales und möglichst langes Porzellanschiffchen, das eine zur Bedeckung der ganzen Bodenfläche eben hinreichende Menge Quecksilber enthält, unter verdünnte Schwefelsäure, senkt in das Quecksilber an beiden Enden des Schiffchens je einen dicken Platindraht ein und schickt einen Strom hindurch, dessen Stärke so bemessen wird, dass zwischen den Enden eine Potentialdifferenz von etwa 1 Volt herrscht, so kann man ebenfalls sehr deutliche Bewegungserscheinungen wahrnehmen. Hebt man für kurze Zeit die Anode, so dass sich an der ganzen Oberfläche des Quecksilbers kathodisch lebhaft Wasserstoff entwickelt, und taucht sie dann rasch wieder in das Metall ein, so schwimmen die am Quecksilber hängen gebliebenen Gasblasen rasch nach der Kathode, offenbar von einem Strome bewegt, der in der

1) Physik. Zeitschr. 1, 5 (1899).

1) G. Wiedemann, Elektrizität, 2. Aufl., II, S. 735ff. (1894).

Quecksilberoberfläche von der Anode zur Kathode fliesst.

Auch der Elektrolyt wird durch das Fliessen der Quecksilberoberfläche zum Strömen veranlasst, was am besten beim Hineinbringen eines Tropfens gefärbter Flüssigkeit zu erkennen ist. Nach einiger Zeit kommt die Strömung zum Stillstand, kann aber sofort wieder beobachtet werden, wenn man für kurze Zeit, wie oben angegeben, wieder am Quecksilber kathodisch Wasserstoff entwickelt und dann den Versuch wiederholt.

Bei Wiedemann ist ein ähnlicher Versuch beschrieben; nur tauchen dort die Elektroden nicht in das Quecksilber ein, sondern enden dicht über seiner Oberfläche. Dann werden ähnliche Strömungen wahrgenommen, und zwar vorwiegend von der unter der Kathode gelegenen Stelle des Quecksilbers nach der unter der Anode gelegenen hin (also von der gegen den Elektrolyten stärker positiv geladenen nach der negativen); in geringem Umfange treten auch Strömungen in umgekehrter Richtung, also von der unter der Anode gelegenen Stelle aus, auf. Letztere werden verstärkt und überwiegen schliesslich sogar, wenn man dem Quecksilber einen steigenden Gehalt an unedleren Metallen, wie Zink, Blei, Alkalimetallen u. a., gibt. Ein Zusatz von Edelmetallen bringt diese Wirkung nicht hervor.

Da Quecksilber wegen seiner sehr kleinen Lösungstension sich gegen Lösungen seiner Salze stets positiv lädt und sogar bei Berührung mit reinem Wasser oder neutralen Elektrolyten, noch mehr natürlich bei Berührung mit sauren Lösungen, gemäss dem Gleichgewichte:

$$2\,Hg + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot} + H_2,$$

dazu genügend Mercuroion vorfindet, so wird negative Beladung im allgemeinen eine Erhöhung, positive eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirken, allerdings wegen der unsymmetrischen Gestalt der Elektrokapillaritätskurve in verschieden starkem Maasse. In der Umgebung der in Quecksilber eintauchenden Kathode oder überhaupt an einer stärker negativ geladenen Stelle wird darum gegenüber den mehr nach der Anode zu gelegenen, bezw. überhaupt stärker positiv geladenen Stellen der Quecksilberoberfläche ein Oberflächenspannungsgefälle herrschen.

Der Sinn dieses Gefälles kann sich umkehren, wenn das Quecksilber von vornherein weniger stark positiv oder sogar schon negativ geladen war, wie es bei einem Gehalt an unedlen Metallen der Fall sein wird. Dann kann irgend ein zwischen der Anode und Kathode gelegener Punkt der Quecksilberoberfläche Ort der höchsten Oberflächenspannung sein, und da nach Obigem offenbar stets eine Strömung in der Quecksilberoberfläche von Orten niederer zu Orten höherer Oberflächenspannung stattfindet, kann dann nach jenem mittleren Punkte von beiden Elektroden her eine Bewegung stattfinden. Bei noch stärker negativer Ladung des Quecksilbers (z. B. durch höheren Gehalt an Alkalimetall) rückt der Ort grösster Oberflächenspannung immer weiter nach der Anode.

Die Strömung des Quecksilbers entgegen dem Oberflächenspannungsgefälle kann wohl so aufgefasst werden: unter dem Einflusse eines durch Zuführung fremder Energie verursachten Zwanges ändert sich das System so, dass seine potentielle Energie (hier also Oberfläche mal Oberflächenspannung) wächst, indem an Orten niederer Oberflächenspannung Oberfläche verschwindet, um an Orten höherer Oberflächenspannung wieder aufzutreten.

Dieser Vorgang müsste also eventuell zu einer stationären Zwangsform der Quecksilbermasse führen.

Lassen sich so durch direkte Zufuhr von Elektrizität deutliche Bewegungserscheinungen in Quecksilberoberflächen hervorrufen, so können wir dasselbe auch bei entsprechenden elektrochemischen Einflüssen erwarten.

Einer anodischen Beladung entspricht die Behandlung mit einem Oxydationsmittel, bezw. mit einem Stoffe, der die Konzentration des Mercuroions vermehrt, einer kathodischen Beladung die Einwirkung eines Reduktionsmittels oder eines Stoffes, der die Konzentration des Mercuroions vermindert. Alle von Schaum untersuchten Stoffe, die Bewegungen auf Quecksilber zeigen, können im einen oder anderen Sinne wirkend aufgefasst werden. Oxydationsmittel werden um so energischer wirken, je unedler das Quecksilber gerade ist, je weniger positiv es geladen ist, Reduktionsmittel umgekehrt, je edler, je stärker positiv es ist. Mit abnehmender Stärke der Oxydations- oder Reduktionsmittel wird der Ladungszustand eine immer grössere Rolle spielen. So wirken schwache Reduktionsmittel, wie Rohrzucker und Traubenzucker, merklich nur in saurer Lösung, die mehr Mercuroion enthält, in der sich Quecksilber also stärker positiv lädt, während Hydrochinon auch in alkalischer Lösung, in der es besonders stark reduzierend wirkt, trotz der hier geringeren Mercuroionkonzentration wirksam ist.

Aus demselben Grunde wird die Bewegung von Permanganat und Bichromat durch Säurezusatz, der ihr Oxydationspotential sehr stark erhöht, viel lebhafter, während ein Zusatz von Salpetersäure das Quecksilber an sich schon stark positiv lädt[1]), die anderen Oxydations-

1) Nach Runge (bei Wiedemann, l. c.) zeigt Kupfervitriol auf Quecksilber unter Chlornatriumlösung nur dann heftige Bewegungen, wenn das Quecksilber

mittel also eines grossen Teiles ihrer Wirkung berauben muss.

Wie sind nun aber nach dem Vorangegangenen die Bewegungen der Kristalle auf Quecksilber zu erklären?

An der Stelle der Oberfläche, auf der ein Kristall eines Oxydationsmittels, z. B. des Bichromats, liegt, wird das Quecksilber dauernd positiv geladen; es stellt dieses Stück Oberfläche also einen Ort kleinerer Oberflächenspannung dar, von dem aus eine lebhafte Strömung in der Quecksilberoberfläche, und zwar nach allen Seiten, nach den umliegenden Orten höherer Oberflächenspannung stattfindet. Für Reduktionsmittel kann das Umgekehrte, unter Umständen aber auch dasselbe gelten.

Es müsste ein merkwürdiger Zufall sein, wenn die Auflösung eines solchen Kristalles an allen Stellen gleichmässig erfolgte, wenn also auf die ganze Fläche, die er bedeckt, überall dieselben Mengen gelöstes Salz in der Zeiteinheit aufträfen, und nirgends ein Konzentrationsunterschied entstände. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich stets infolge grösserer Auflösungsgeschwindigkeit an einigen Stellen konzentriertere Lösung, als an anderen, ganz abgesehen von der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit an verschiedenen Flächen der Kristalle niederer Symmetrie. Zwischen solchen Orten verschiedener Konzentration besteht aber ein Potentialgefälle und demgemäss auch ein Oberflächenspannungsgefälle im Quecksilber. Letzteres muss mithin auch unter dem Kristall hinwegströmen und nimmt dabei natürlich den Kristall mit. Daher rühren die ersten, geradlinigen Bewegungen; die Zickzackbewegungen würden dann durch Verschiebungen der Orte höherer Konzentration bedingt werden. Rotation wird schliesslich stets dann auftreten, wenn sich zwei diametral entgegengesetzte Orte höherer Konzentration unterstützen, oder wenn ein solcher Ort weit genug nach einem Ende des Kristalls zu liegt. An Stelle der von einem solchen Ort ausgehenden Strömung kann natürlich ebensogut die Resultante aus mehreren Strömungen gesetzt werden. Damit erklärt sich auch die Beobachtung Schaums, dass ein an zwei diametral entgegengesetzten Stellen freigelegter, im übrigen paraffinierter Kristall sofort rotiert.

So ist allerdings die Annahme einer Ungleichmässigkeit in der Auflösung der sich bewegenden Kristalle (mit Schaum) zur Erklärung des Schaumschen Phänomens notwendig, sie bedarf aber, wie ich dargetan zu haben glaube, zu einer wirklich befriedigenden Erklärung noch der Berücksichtigung der Elektrokapillaritätsverhältnisse.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den 8. März 1906.

(Eingegangen: 13. März.)

mit unedleren Metallen, am besten Eisen, berührt wird. Cupriion ist also gegen gewöhnliches Quecksilber ein zu schwaches, gegen mehr negativ geladenes ein genügend starkes Oxydationsmittel.

ÜBER DIE DISSOCIATION GESCHMOLZENER KÖRPER.

Von *R. Kremann*.

Auf der Tagesordnung des VI. internationalen Kongresses für angewandte Chemie ist die „Dissociation geschmolzener Salze im allgemeinen" zur Diskussion vorgeschlagen. Da es mir unmöglich ist, der freundlichen Einladung des Herrn Professors Nasini Folge zu leisten und mich mit einem obiges Thema betreffenden Vortrag zu beteiligen, so möchte ich an dieser Stelle kurz zur erwähnten Frage das Wort nehmen.

Als das für theoretische Untersuchungen geeignetste Analogon „geschmolzener Salze" werden wir in der grossen Anzahl organischer „Molekularverbindungen" zu sehen haben, wie sie Phenole mit Amiden, Polynitrokörper mit Anilin oder Naphtalin u. a. m. geben. Infolge der relativ geringen Affinität der diese Verbindungen bildenden Einzelkomponenten sind dieselben im Schmelzfluss zu merklichem Betrag in die Einzelkomponenten gespalten.

Als äusseres Kriterium des Schmelzens unter Dissociation wird der Umstand gelten können, dass Zusatz einer Komponente zur reinen dissociierenden Verbindung eine geringere Erstarrungs-, bezw. Gefrierpunktsdepression bewirken wird, als nach der Zahl der zugesetzten Mole zu erwarten wäre.

Denn es liegt in der Schmelze ein Gleichgewicht vor zwischen dem undissociierten Stoff $\widehat{AB}$ und seinen Komponenten A und B:

$$\widehat{AB} \rightleftarrows A + B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Setzt man eine Komponente im Ueberschuss zu, dann wird ein Teil derselben verwendet, um undissociierte Verbindung zurückzubilden, da nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zu Gunsten undissociierter Verbindung verschoben wird.

Es wird demnach nur ein Bruchteil der zugesetzten Komponente als schmelzpunkterniedrigender fremder Stoff wirken können.

Dies ist auch der Grund, weshalb das Maximum des Schmelzdiagrammes wechselnder Gemische der beiden eine Verbindung liefernden Einzelkomponenten A und B, mehr oder weniger abgeflacht ist, je nach dem grösseren oder

geringeren Grad der Dissociation des Stoffes $\widehat{AB}$ in seinem Schmelzfluss.

Auf diesen Zusammenhang zwischen dem Dissociationsgrad und der Gestalt der Schmelzkurve ist neuerdings von Bakhuis Roozeboom und Aten hingewiesen worden[1]).

Ich hatte vor einiger Zeit versucht[2]), die Gefrierpunktsdepression, wie sie beim Zusatz einer Einzelnkomponente zu einer im Schmelzen dissociierenden Verbindung statthat, für eine Reihe verschiedener Dissociationsgrade zu berechnen. Wendet man nämlich das Massenwirkungsgesetz auf Gleichung (1) an[3]), so lässt sich leicht, wie im folgenden ausführlicher gezeigt werden soll, die Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz der einen Komponente und damit die Zahl der schmelzpunkterniedrigend wirkenden Moleküle berechnen.

Ich war damals zum Schluss gekommen, dass bei höheren Dissociationsgraden, theoretisch die Möglichkeit eintreten könnte, dass durch Zusatz einer Komponente zu einer im Schmelzfluss dissociierenden Verbindung die durch Gleichgewichtsverschiebung bewirkte Rückbildung undissociierter Verbindung, die durch Zusatz der Komponente bewirkte Gefrierpunktsdepression derart überkompensieren kann, so dass eine Schmelzpunkterhöhung durch Zusatz einer Komponente zu der im Schmelzen dissociierenden Verbindung eintreten würde.

Herr Bakhuis Roozeboom hatte die Liebenswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass auf diese Weise eine Schmelzpunkterhöhung nicht eintreten kann.

Der Grund dieses Trugschlusses war der, dass damals bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (1) die Konzentration der einzelnen Molekelarten, die sich am Gleichgewicht beteiligen, der absoluten Molenzahl gleichgesetzt wurde. Diese Näherung ist aber, wie eine erneute im folgenden mitgeteilte Umrechnung zeigte, nur bis zu Dissociationsgraden von 5 %, höchstens 7 % praktisch belanglos, führt aber bei höheren Dissociationsgraden zu erwähntem Trugschluss.

Ist x die Zahl der durch Dissociation der dissociierenden Verbindung entstehenden Mole einer Einzelkomponente, a die Zahl der Mole der im Ueberschuss zugegebenen Einzelkomponente und k die Gleichgewichtskonstante für den betreffenden Dissociationsgrad, so lässt sich x für verschiedene Dissociationsgrade und verschiedene Werte von a nach der Gleichung:

$$\underbrace{\frac{x}{(100+x+a)}}_{\text{Konzentration von } A} \cdot \underbrace{\frac{(x+a)}{(100+x+a)}}_{\text{Konzentration von } B} = k \cdot \underbrace{\frac{(100-x)}{(100+x+a)}}_{\text{Konzentration von } \widehat{AB}} \quad ^{1)}$$

ermitteln. Mit Kenntnis der Werte von x, die in der im folgenden mitgeteilten Tabelle in der vierten Spalte verzeichnet sind, können wir auch die Zahl der in 100 Gesamtmolen erniedrigend wirkenden Mole (y in Spalte 5) berechnen, die nach Multiplikation mit der molaren Gefrierpunktsdepression, die Gefrierpunktsdepression in den einzelnen Fällen ergibt.

Ein Beispiel möge die Art der Berechnung erläutern: Betrachten wir z. B. eine Verbindung, die im Schmelzfluss zu 10 % in ihre Komponenten gespalten ist, dann können wir die Gleichgewichtskonstante k_{10} für den Dissociationsgrad von 10 % berechnen nach:

$$\frac{10}{110} \cdot \frac{10}{110} = k_{10} \frac{90}{110} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(10 Zahl der durch Dissociation entstandenen Mole der Einzelkomponenten, 90 Zahl der Mole undissociierter Verbindung und 110 Zahl der Gesamtmole) k berechnet sich zu 0,0101.

Es ist also der Schmelzpunkt einer solchen Verbindung gegenüber dem Fall erniedrigt, wenn sie undissociiert schmelzen würde. Denn es wirken von 110 Gesamtmolen 20 Mol schmelzpunkterniedrigend, wenn der Dissociationsgrad 10 % beträgt, von 100 Gesamtmolen also 18,18 Mol. Setzen wir nun zu 100 Mol der Verbindung, die im Schmelzfluss dissociiert, a Mol (z. B. $a = 6$) der einen Komponente, so erhält man, der Bruttozusammensetzung nach, ein Gemenge von 94,36 Molekülprozenten der Verbindung und 5,66 Molekülprozenten der einen Komponente: Die Erstarrungspunktdepression entspricht jedoch nicht einer Aenderung der Zusammensetzung um 5,66 Mol, sondern, wie schon erwähnt, einer kleineren, da ein Teil des Zusatzes dazu verbraucht wird, um, dem Massenwirkungsgesetz gehorchend, undissociierte Verbindung zurück zu bilden.

Die Zahl der Mole nichtdissociierter Verbindung ist nun $100 - x$, die Zahl der Mole der Komponente, von der ein Ueberschuss von 6 Mol vorhanden ist $(x + 6)$, die der anderen Komponente x die Zahl der Gesamtmole $(100 + x + a)$. Die Gleichung (2) geht über in:

$$\frac{x}{100+x+6} \cdot \frac{x+6}{100+x+6} = 0{,}0101 \frac{(100-x)}{(100+x+6)},$$

woraus x zu 7,72 sich berechnet.

1) Z. f. physik. Chemie **53**, 449 (1906).

2) Monatsh. f. Chemie **25**, 1215 (1906).

3) Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf so konzentrierte Systeme, wie das vorliegende, ist natürlich nicht theoretisch einwandsfrei. Das günstige Resultat, das die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes am Estrifikationsgleichgewicht, gleichfalls ein konzentriertes System, ergab, lässt auch in diesem Falle die Anwendung wenigstens näherungsweise erlaubt erscheinen.

1) Statt $x \cdot (x + a) = k(100 - x)$.

Von nichtdissociierter Verbindung sind dann 92,18 Mol, von der einen im Ueberschuss vorhandenen Komponente 7,72 + 6 = 13,72, von der anderen 7,72 vorhanden. Die Zahl der Gesamtmole ist nun 113,72. In 100 Gesamtmolen wirken nun 18,73 Mol schmelzpunkterniedrigend.

Kennt man nun den Wert der molaren Gefrierpunktsdepression Δ, so ist der Schmelzpunkt der Verbindung vom Dissociationsgrad 10 % durch Zusatz von 6 Molen der Einzelkomponente um $(18,73 - 18,18) = 0,55\,\Delta^0$ erniedrigt. In gleicher Weise kann man die Rechnung anstatt für Zusatz von 6 Mol, für solchen von 12, 20, 35 und 50 Mol und für eine Reihe von verschiedenen Dissociationsgraden durchführen. Die folgende Tabelle gibt die Rechenergebnisse wieder. Für einen bestimmten Dissociationsgrad D (Spalte 1 der folgenden Tabelle) ergibt sich für $a = 0$ die Gleichgewichtskonstante k (Spalte 2), unter deren Kenntnis die Werte von x für eine Reihe von Werten von a (Spalte 3) nach obiger Gleichung berechnet werden können. Die so erhaltenen Zahlen von x sind in der Spalte 4 der folgenden Tabelle eingetragen. Die Zahl der unter gegebenen Umständen von 100 Gesamtmolen schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole y gibt die folgende Spalte 5 wieder. Vergleicht man die korrespondierenden Werte von y in dieser Tabelle mit jenen der loc. cit. mitgeteilten Tabelle, so findet man, dass bei Dissociationsgraden von 5 und 10 % die Werte fast gar nicht oder nur wenig differieren. Bei höheren Dissociationsgraden zeigt sich ein Unterschied, indem die Werte von y mit steigenden Werten von a langsam, aber stetig zunehmen, im Gegensatz zur früher mitgeteilten Tabelle, in der die Werte von y bei geringen Werten von a abnahmen, um bei höheren wieder zu steigen.

Die Anwendung der richtigen Gleichung (2) zeigt also, dass die seiner Zeit vermutete Schmelzpunkterhöhung in dissociierenden Stoffen durch Zusatz einer Komponente nicht eintreten kann. Als Beispiele der Methode der Ermittelung des Dissociationsgrades geschmolzener Verbindungen, wählte ich die Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure. Es sei nun der Dissociationsgrad dieser beiden Verbindungen unter Zugrundelegung der neuen Tabelle berechnet.

Wie auseinandergelegt wurde, ist der Schmelzpunkt einer solchen Verbindung durch die durch Dissociation entstandenen, also schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole der Einzelkomponenten gegenüber dem Fall erniedrigt, wenn die Verbindung nicht dissociiert schmelzen würde. Durch Zusatz von a Molen der Einzelkomponente wird der Gefrierpunkt nun um einen Wert $(y_a - y_0)\Delta$ herabgesetzt, wenn y_a die Zahl der schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole nach

D	k	a	x	y	δ
5	0,002 51	0	5,00	9,52	—
		2	4,16	9,71	0,06
		6	2,96	10,95	0,40
		12	2,00	14,04	1,26
		20	1,40	18,77	2,58
		35	0,92	27,10	4,90
		50	0,72	34,01	6,81
10	0,010 1	0	10,00	18,18	—
		6	7,72	18,73	0,19
		12	6,15	20,57	0,67
		20	4,80	23,72	1,54
		35	3,34	30,24	3,36
		50	2,72	36,30	5,06
15	0,023 0	0	15,00	26,09	—
		2	14,22	26,20	0,03
		6	12,73	26,50	0,11
		12	10,94	27,67	0,41
		20	9,17	29,77	1,00
		35	7,17	34,70	2,40
		50	5,80	39,54	3,74
20	0,041 6	0	20,00	33,34	—
		6	17,79	33,61	0,08
		12	15,95	34,31	0,28
		20	13,99	35,81	0,70
		35	11,37	39,44	1,69
		50	9,55	43,31	2,78
25	0,066 65	0	25,00	40,00	—
		6	22,90	40,22	0,05
		12	21,20	40,48	0,24
		20	19,03	41,77	0,49
		35	15,67	44,03	1,12
		50	14,02	47,61	2,11
30	0,098 9	0	30,00	46,16	—
		6	28,00	46,27	0,03
		12	26,25	46,67	0,15
		20	24,21	47,45	0,36
		35	21,13	49,50	0,93
		50	18,79	51,90	1,60
35	0,139 7	0	35,00	51,85	—
		6	33,16	51,97	0,03
		12	31,48	52,25	0,12
		20	28,59	53,29	0,40
		35	26,34	54,35	0,70
		50	23,85	56,31	1,24
50	0,333 4	0	50,00	66,67	—
		6	48,55	66,70	0,01
		12	47,19	66,84	0,05
		20	45,48	67,07	0,09
		35	42,53	67,70	0,28
		50	39,98	68,40	0,49

Zusatz von a Molen der einen Komponente im Ueberschuss, y_0 die Zahl der in der reinen Verbindung schmelzpunkterniedrigenden Mole, und Δ die molare Gefrierpunktsdepression in der Verbindung vom fraglichen Dissociationsgrad bedeutet.

Theoretisch richtiger wäre die Anwendung der Formel, wie sie für konzentriertere Lösungen gilt:

$$- \ln x = \frac{Q}{2 T_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right).$$

Allein die Unkenntnis des Wertes T_o, des Schmelzpunktes ohne Dissociation macht ihre Anwendung so schwierig, dass im Hinblick auf die relativ geringe Aenderung der Zahl der schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole beim Zusatz der einen Komponente in erster Annäherung die Gültigkeit der van't Hoffschen Formel angenommen werden soll[1]).

→ Erstarrungspunkt-Depression in Grad C.

→ Molekülprozente Phenol-Anilin-Verbindung.

Fig. 92.

Wir wollen also annehmen, dass die Gefrierpunktsdepression Δ, wie sie durch 1 Mol eines inerten Stoffes hervorgerufen wird, auch dann gilt, wenn die wenigen Mole der einen

→ Erstarrungspunkt-Depression.

→ Molekülprozente der Verbindung Phenol-Pikrinsäure.

Fig. 93.

Komponente mehr die Schmelzpunktserniedrigung hervorrufen. Für Phenol-Anilin ergab sich $\Delta = 0{,}278^0$. Trägt man nun die Zusammensetzung eines Gemenges der Verbindung (in unserem Falle Phenol-Anilin) und der einen Komponente (Anilin), wie es bei steigendem Zusatz von a-Molen der letzteren zu 100 Mol der Verbindung erhalten wird, als Abscissen, die

1) Herr Bakhuis Roozeboom hatte die Freundlichkeit, mir mitzuteilen, dass Herr van Laar mit der Berechnung einer theoretisch einwandsfreien Formel beschäftigt ist. Es soll später versucht werden, diese auf meine Versuchsergebnisse anzuwenden.

Molekülprozente der Verbindung Phenol-Anilin	Erstarrungspunkt	δ
100,0	31,0	—
86,9	30,8	0,2
73,8	29,8	1,2
58,5	27,7	3,3

zugehörigen Gefrierpunktsdepressionen, wie sie in der Tabelle in Spalte 6 als δ verzeichnet sind, als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurvenschar, von der jede einzelne Kurve einem ganz bestimmten Dissociationsgrad entspricht (Fig. 92).

Mischungen von Phenol-Anilin und Anilin zeigen die in der obenstehenden Tabelle angegebenen Erstarrungspunkte.

Diese experimentell festgelegten Punkte sind in der Figur mit o eingezeichnet. Wie zu ersehen ist, fallen sie in die Kurve, die einem Dissociationsgrad von 25 % entspricht. Wir können also schliessen, dass die Verbindung in der Schmelze zu 25 % in ihre Komponenten gespalten ist, während die Ermittelung nach der alten Tabelle den nicht allzu sehr verschiedenen Wert von 20 % ergeben hatte.

In ganz analoger Weise ergibt sich der Dissociationsgrad der Verbindung Phenol-Pikrinsäure. Der Wert Δ hatte sich hier zu $0{,}404^0$ ergeben. Der Verlauf der theoretischen Kurven für Dissociationsgrade von 30 und 35 % ist durch Fig. 93 gegeben.

Mischungen von Phenol und Phenol-Pikrinsäure gaben folgende Erstarrungspunkte (siehe untenstehende Tabelle).

Die experimentell festgelegten Punkte sind wiederum in der Figur mit o eingetragen. Sie fallen ganz mit der Kurve, die einem Dissociationsgrad von 35 % entspricht, zusammen. Die Verbindung dürfte in der Schmelze also diesen Dissociationsgrad besitzen. Die Ermittlung nach der alten Tabelle ergab etwa 27 %. Zerfällt eine Verbindung in der Schmelze jedoch in n Molekül der einen Komponente A und in m Moleküle der anderen Komponente B, dann gibt beim

Molekülprozente der Verbindung Phenol-Pikrinsäure	Erstarrungspunkt	δ
100,0	84,5	—
86,7	84,3	0,2
81,7	84,0	0,5
75,0	83,5	1,0
67,0	82,8	1,7

Zusatz von a Mol der Komponente A das Massenwirkungsgesetz die Gleichung:

$$\left(\frac{x+a}{100+x+a}\right)^n \left(\frac{x}{100+x+a}\right)^m = \frac{k(100-x)}{100+x+a},$$

Beim Zusatz der Komponente B die Gleichung:

$$\left(\frac{x+a}{100+x+a}\right)^m \cdot \left(\frac{x}{100+x+a}\right)^n = \frac{k(100-x)}{100+x+a}.$$

Diese Werte der Dissociationsgrade sind jedoch alles in allem als Näherungswerte zu betrachten, wie auch Herr Bakhuis Roozeboom mir gegenüber brieflich betonte und worauf auch von mir seiner Zeit loc. cit. hingewiesen wurde, da ja die Grundsätze der Berechnungen nur annähernd Gültigkeit haben. Es wurde die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes sowie der van't Hoffschen Formel für konzentriertere Lösungen angenommen, und vorausgesetzt, dass A und B keine Aenderungen der Molekulargrösse mit steigender Konzentration erfahren und die Verbindung, wie sie sich im festen Zustand ausscheidet, auch die einzige ist, die in Lösung besteht. Man wird deshalb zwar in Schmelzen organischer Stoffe auf diesem Wege, infolge der relativen Einfachheit bei diesen Stoffen, ein ungefähres, sich von der Wirklichkeit nicht allzuweit entfernendes Bild des Dissociationsgrades im Schmelzfluss erhalten. Eine Uebertragung der Methode auf andere Systeme dürfte jedoch kaum zu einwandsfreien Resultaten führen.

Graz, im März 1906.

(Eingegangen: 14. März.)

ÜBER DAS JOD-POTENTIAL UND DAS FERRI-FERRO-POTENTIAL.

Von *W. Maitland* (Carnegie Research Fellow)[1]).

(Aus der anorganisch- und physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Breslau.)

Smale[2]) hat zuerst das Jodpotential annähernd bestimmt, dann haben Küster und Crotogino[3]) eingehende Messungen darüber angestellt und fanden z. B. für eine jodgesättigte 1 n. KJ-Lösung an Pt-Elektrode gegen 1 n. KCl-Kalomel-Elektrode

$$\varepsilon_c = -0{,}279 \text{ Volt},$$

einen Wert, der auch von Boericke[4]) bestätigt wird. Das Normal-Potential des Jods kann, wie Haber[5]) ausführt, in zweierlei Weise definiert werden:

1. A_1 für Jodsättigung und $(J')=1$ n,
2. A_2 für den fingierten Wert der Konzentration $(J_2)=1$ Mol/Liter und $(J')=1$ n.

Da das Potential (25^0) von den beiden Grössen (J_2) und (J') nach der Formel abhängt:

$$\varepsilon_c = A + 0{,}02955 \log \frac{(J_2)}{(J')^2} \quad . \quad (1)$$

und Jodsättigung bei 25^0 $(J_2) = 0{,}00134$ Mol: Liter H_2O beträgt, so würden sich die Werte A_1 und A_2 unterscheiden um

$$A_2 - A_1 = 0{,}02955 \log \frac{1}{0{,}00134} = 0{,}0849 \text{ Volt} \quad (2)$$

Zum Vergleich mit den Potentialen der anderen Halogene muss dieser Unterschied beachtet werden. Wenn man deren Neutralkonzentration in der von der Natur gegebenen Sättigungskonzentration (Cl_2 für 1 Atmosphäre Partialdruck, Br_2 für Sättigung) benutzt, so ist der Normalwert A_1 zu benutzen; wenn man dagegen überall die, eventuell fingierte Normalität 1 des freien Halogens in der Lösung zu Grunde legt, so ist für Jod A_2 maassgebend.

Für Berechnungen ist A_1 einzusetzen, wenn man mit (J_2) die Konzentration des freien Jods in Bruchteilen der Sättigung (s. Spalte IVa von Tabelle 1) angibt, dagegen A_2, wenn man mit (J_2) die absoluten Konzentrationen (s. Spalte IV von Tabelle 1) bezeichnet.

Die Messungen von Crotogino haben sowohl für (J')-, als für (J_2)-Variation die Formel (1) der Nernstschen Theorie bestätigt. Die variierten J_2-Konzentrationen wurden von ihm durch Berechnung mittels der Jakowkinschen Trijod-Ion-Dissociationskonstante gewonnen.

I. Jodpotentiale.

Wir haben in der folgenden Tabelle 1 noch einige analoge Messungen angestellt, in denen die Konzentration (J_2) (Spalte IV, resp. IVa) in bekannter Weise durch Verteilungsversuche gemessen wurde. Die Konzentrationen (J') (Spalte VIII) wurden gewonnen, indem von der angewandten Konzentration des KJ (Spalte II) die in Trijodid übergeführte Menge (d. h. titrierbares Jod [Spalte III] — freies Jod [Spalte IV]) abgezogen wurde und die Ionisationsgrade (Spalte VII) als gleich denen der jodfreien KJ-Ausgangslösung nach den Leitfähigkeitsdaten gesetzt wurden; die Fehler dieser Annäherungsannahmen sind ohne Gewicht für die Potentialberechnung.

---

1) Für die Zeitschrift redigiert von R. Abegg.
2) Ostwald Zeitschr. **14**, 590 (1894).
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 84 und **24**, 247.
4) Z. f. Elektroch. **11**, 57 (1905).
5) Z. f. Elektroch. **7**, 104 (1901).

Tabelle 1.

I	II	III	IV	IV a	V	VI	VII	VIII	IX	X
Nr.	Ausgangslösung n. KJ	Titrierbares J_2 Mol/Liter	Freies J_2 Mol/Liter	Jodsättigungskonzentration [1])	KJ Mol/Liter	KJ_3 Mol/Liter	Ionisationsgrad	J'	ε_c	A_2
1	0,1	0,023 99	0,000 419	0,3127	0,076 43	0,023 57	0,86	0,066 09	0,3100	0,3401
2	0,1	0,012 04	0,000 185 5	0,1383	0,088 15	0,011 85	0,86	0,076 2	0,2970	0,3412
3	0,1	0,006 31	0,000 092 0	0,c686	0,093 78	0,006 22	0,86	0,081 1	0,2865	0,3413
4	0,1	0,003 19	0,000 045 3	0,0338	0,096 85	0,003 15	0,86	0,083 7	0,2763	0,3411
5	0,2	0,046 4	0,c00 402	0,3000	0,154 0	0,046 0	0,84	0,129 0	0,2933	0,3411
6	0,2	0,015 79	0,000 117 9	0,0880	0,184 3	0,015 67	0,84	0,154 4	0,2725	0,3406
7	0,2	0,006 56	0,000 047 4	0,0354	0,193 5	0,006 51	0,84	0,162 1	0,2610	0,3420
8	0,4	0,036 75	0,000 133 0	0,0993	0,363 4	0,036 62	0,815	0,296 2	0,2595	0,3429
9	0,5	0,110 7	0,000 360	0,2686	0,389 7	0,110 3	0,805	0,313 6	0,2696	0,3415
10	0,5	0,038 85	0,000 114	0,0851	0,461 3	0,038 7	0,805	0,371 4	0,2525	0,3436
11	0,5	0,019 03	0,000 054 1	0,0404	0,481 0	0,018 97	0,805	0,387 2	0,2416	0,3427
12	1,0	0,212 1	0,000 290 4	0,2166	0,788 2	0,211 8	0,78	0,617 2	0,2496	0,3417
13	1,0	0,074 5	0,000 101 3	0,0756	0,925 6	0,074 4	0,78	0,724 7	0,2324	0,3423
14	1,0	0,035 8	0,000 048 4	0,0361	0,964 2	0,035 8	0,78	0,755 1	0,2228	0,3430
									Mittel	0,3418

III — IV = VI. II — VI = V. VII·V = VIII.

$$A_2 = \varepsilon_c + 0{,}02955 \log \frac{[\mathrm{VII}\cdot\{\mathrm{II}-(\mathrm{III}-\mathrm{IV})\}]^2}{\mathrm{IV}}$$

$$= \varepsilon_c + 0{,}02955 \log \frac{\mathrm{VIII}^2}{\mathrm{IV}}.$$

1) Gleich Bruchteil der Sättigung 0,001 34.

Der Mittelwert 0,3418 Volt von A_2 darf auf mindestens $\pm$ 0,5 Millivolt als genau gelten. Aus dem Crotoginoschen Wert kann man nicht ohne unsichere Annahmen A_2 gewinnen, da für seine Lösung (1 n. KJ mit J_2 gesättigt) die Konzentration von J' nicht bekannt ist; denn das gelöste Jod bildet hier sicher nicht mehr allein J_3', sondern auch höhere Polyjodid-Ionen in erheblichem Betrage[1]). Wir können aber umgekehrt aus unserem Normalpotential die in der Crotoginoschen Lösung vorhandene J'-Konzentration berechnen und finden dann, dass sie 0,42 n. an J' oder 0,54 n. an KJ sein muss. Diese Werte sind durchaus wahrscheinlich.

Unser Wert des Normalpotentiales (25 ^{0})

$$A_1 = 0{,}2569 \text{ oder } A_2 = 0{,}3418 \text{ Volt}$$

bestätigt bestens den kürzlich von Sammet[2]) gefundenen Wert, wonach $A_2 = 0{,}341$ sich ergibt. Das Diffusionspotential, welches zwischen $KJ \cdot J_2 \mid KCl$ sehr klein sein dürfte, ist in diesen Werten mitenthalten.

Die Messungen wurden mit platinierten Platinspitzen als Elektroden gegen die Normalelektrode, alles im Thermostaten bei 25^0, ausgeführt. Die mit CCl_4 geschüttelten Lösungen wurden nach Erreichung des Verteilungsgleichgewichtes in die Elektrodengefässe gefüllt.

1) Für unsere Lösungen konnten wir dagegen wegen der weit unterhalb der Sättigung liegenden aktiven Masse des freien Jods die Konzentration der höheren Polyjodide als verschwindend ansehen, was durch die vorzügliche Konstanz von A_2 gerechtfertigt wird.

2) Sammet, Ostwalds Zeitschr. **53**, 673 (1905).

Zur Sicherstellung, dass die Potentiale wirkliche Gleichgewichtswerte darstellten, wurde die auch sonst ratsame Maassregel von Abegg[1]) angewandt, zwei Elektroden in dieselbe Lösung zu tauchen, vor der Messung zunächst die eine kathodisch, die andere anodisch durch eine äussere EMK zu polarisieren, und dann die Potentialeinstellung von beiden Seiten her, d. h. jede einzelne Elektrode, zu verfolgen. In unserem Fall erwies sich diese Maassregel als unnötig, da die Elektroden sich sehr prompt einstellen.

Wir setzen daher als Endwert für das Jodpotential den Mittelwert von Sammet und uns:

$$\varepsilon_c = 0{,}3415 + 0{,}02955 \log \frac{(J_2)}{(J')^2}. \quad (3)$$

II. Eisenpotentiale.

Wie bereits Haber[2]) hervorhob und Abegg[3]) an einer Berechnung gezeigt hat, ist es möglich, das Jodpotential durch das Ferri-Ferro-Potential zu kontrollieren.

Zu diesem Zweck wurde zunächst das bereits von Peters[4]) gemessene Oxydationspotential

1) Spencer und Abegg, Z. anorg. Chem. **44**, 381 (1905).

2) siehe Citat 5, S. 263.

3) Z. f. Elektroch. **9**, 570 (1903).

4) Ostwalds Zeitschr. **26**, 193 (1898).

Tabelle 2.

I	II		III		IV		V			VI			VII			VIII		
Molare Konzentration $Fe^{II} = Fe^{III}$	Lösung enthält noch HNO_3	ε_c	Lösung enthält noch HNO_3	ε_c	Lösung enthält noch HNO_3	ε_c	Lösung enthält noch		ε_c	Lösung enthält noch		ε_c	Lösung enthält noch		ε_c	$Fe^{III} = Fe^{II}$ (molar)	+ HNO_3	ε_c
							HNO_3	KNO_3		HNO_3	KCl		HNO_3	KBr				
0,1	0,5	0,4310	0,5	0,4330	0,05	0,4475	0,05	0	0,4485	0,05	0	0,4475	0,05	0	0,4475	0,02	0,01	0,4515
0,05	0,5	0,4290	0,25	0,4390	0,05	0,4476	0,025	1,0	0,4467	0,025	1,0	0,4227	0,025	1	0,4480	0,005	0,01	0,453
0,025	0,5	0,4295	0,125	0,4440	0,05	0,4480	0,0125	1,0	0,4440	0,0125	1,0	0,4216	0,0125	1	0,4463	0,004	0,01	0,456
0,0125	0,5	0,4300	0,0625	0,4520	0,05	0,4513	0,00625	1,0	0,4432	0,00625	1,0	0,4207				0,002	0,01	0,4607
0,01					0,05	0,4500										0,001	0,01	0,462
0,002					0,05	0,4515												
0,001					0,05	0,4510												
0,0005					0,05	0,4515												

$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ neu bestimmt, und zwar mit Nitraten, da diese Salze nach Abegg und Labendzinski[1]) bei weitem normaler ionisiert sind, als die meist stark selbstkomplexen Sulfate, Haloïde u. s. w.

Die Ferronitrat-Lösungen wurden aus

$$Fe\,SO_4 + Ba(NO_3)_2$$

frisch für jede Messung hergestellt. Das zur Lösung benutzte Wasser war ausgekocht und mit CO_2 durchgespült. Der Gehalt an Fe^{II} wurde durch $KMnO_4$-Titration bestimmt Ferrinitrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ wurde von Kahlbaum bezogen; es war, wie die Titration der Lösungen abgewogener Mengen zeigte, sehr annähernd rein.

Der Hydrolyse wegen müssen die Lösungen mit HNO_3-Ueberschuss versehen werden[2]). Das daraus entstehende Diffusionspotential gegen die Normalelektrode wurde teilweise durch KNO_3-Zusatz zu den Lösungen zu vermindern gesucht. Es wirkt, da $H^{\cdot}$ in die Normalelektrode vorausdiffundiert und diese gegen die Fe^{III}/Fe^{II}-Elektrode negativ ist, der Hauptkraft der Kette entgegen. Dementsprechend wird auch mit verdünnteren HNO_3-Zusätzen die EMK höher, wie z. B. der Vergleich der ε_c-Werte in den Spalten II und IV der obenstehenden Tabelle 2 oder ihr Gang in Spalte III illustriert.

Die Zusätze von KNO_3, KCl und KBr sind ohne wesentliche Wirkung, wohl weil die Verminderung des Diffusionspotentiales durch eine gleichzeitige Rückdrängung der Ionisation kompensiert wird, eine Rückdrängung, die das schwächere $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mehr trifft, als das stärkere $Fe^{\cdot\cdot}$, also die Oxydationskraft herabsetzt. Bei den KBr-Zusätzen trat eine auffällige Braunfärbung der Lösung ein, doch war freies Brom durch den Geruch nicht wahrzunehmen, wie es auch dem viel überlegenen Oxydationspotential des Broms ($\varepsilon_c = 0{,}815$ Volt)[1]) entspricht. Aus den Messungen geht hervor, dass weder Cl', noch Br' mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wesentlich Komplexe bildet, sonst müsste das Potential nach der Reduktionsseite stark verschoben werden. Chloridzusatz ändert allerdings um etwa 25 Millivolt in diesem Sinne, und das steht qualitativ mit den Daten von Peters im Einklang, der ebenfalls einen ähnlichen geringen Einfluss der Cl'-Konzentration fand. Jedenfalls zeigen die Messungen, dass die Nitrate auch hier reicher als die anderen Salze an Ionen der höheren Valenzstufe sind[2]). Dass ihre Dissociation praktisch vollständig sei, ist aber trotzdem noch nicht ganz zutreffend; denn überall, wo nicht durch hohe Zusätze die Ionisation konstant und erheblich unterhalb der Vollständigkeit gehalten wird, erhöht die Verdünnung das Oxydationspotential, d. h. das Verhältnis $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ (vergl. Spalte III, IV und namentlich VIII). Die verdünnteste Lösung von Spalte VIII stellt somit diejenige dar, in der die Ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ wahrscheinlich am nächsten einander äquivalent sind und ihr Potential dasjenige, welches wegen der geringen Konzentration der HNO_3 am wenigsten durch die Diffusionskraft erniedrigt ist.

Wenn wir also für das chemische Potential des Ueberganges $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$:

$$\varepsilon_c \geqq 0{,}460 + 0{,}0591 \log \frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})} \quad . \quad (4)$$

setzen, so bleiben wir uns bewusst, dass der wahre Wert des Normalpotentiales sicher noch etwas, wenn auch wohl wenig, höher liegt, entsprechend der Diffusionskette

0,01 n. HNO_3 | 1 n. KCl = etwa 3 Millivolt[3]).

Danach würde das Potential der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-$Fe^{\cdot\cdot}$-Elektrode gegen die Normalelektrode Null werden, wenn das Konzentrationsverhältnis

$$Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 10^{\frac{0{,}460}{0{,}0591}} = 10^{7{,}8}$$

beträgt.

1) Z. f. Elektroch. **10**, 77 (1904).

2) Ohne diesen Zusatz scheidet sich im Jodidgemisch Fe-Hydroxyd oder basisches Salz ab. Die Ferrinitratlösungen mit HNO_3-Zusatz sind fast völlig farblos, vergl. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 585.

1) Boericke, Citat 4, S. 263.

2) Siehe Spencer und Abegg, Citat 1, S. 264, r.

3) Berechnet nach der Planckschen Formel für 0,01 n. HCl | 1 n. KCl.

Die Messungen der Potentiale wurden hier stets mit Paarelektroden und Polarisation (siehe oben S. 264) ausgeführt. Die Einstellung erfolgte auch hier schnell, obwohl deutlich langsamer als beim Jod, war aber in wenigen Minuten beendigt.

Die höchste beobachtete Differenz zwischen einem Elektrodenpaar betrug etwa 0,5 Millivolt, meist waren sie innerhalb der Messungsgenauigkeit völlig gleich.

III. Simultanpotential Jod-Jodion-Ferro-Ferri.

Die Reaktion von Ferrisalz mit Jodion oder Ferrosalz und Jod führt, wie Seubert[1]) und seine Schüler auf chemischem Wege festgestellt haben, mit geringer Geschwindigkeit zu einem Gleichgewichtszustand, in dem Ferro- und Ferrisalz neben Jodion und freiem Jod vorhanden sind. Das Potential solcher Lösungen muss also sowohl durch die Konzentrationen $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})/(Fe^{\cdot\cdot})$, als $(J_2)/(J')$ bestimmt sein und soll deshalb als Simultanpotential bezeichnet werden.

Es wurden folgende zwei Gleichgewichte bei 25 ^{0} untersucht:

1. Ausgegangen wurde von 0,005 mol. $Fe(NO_3)_3$, 0,005 mol. KJ, 0,01 mol. HNO_3. Diese Mischung wurde auf viele kleine Flaschen verteilt, um wegen der Jodflüchtigkeit die verschiedenen Proben unabhängig voneinander zu machen. Eine Probe wurde in einem Potentialgefäss mit geschlossenem Hahn messend verfolgt und zeigte danach die folgenden Werte von ε_c:

Zeit nach dem Mischen:	16 Min.	31 Min.	1 Std. 16 Min.
$\varepsilon_c =$	0,4100	0,4150	0,4210

Zeit nach dem Mischen:	6 Std. 9 Min.	24 Std.	72 Std.
$\varepsilon_c =$	0,4210	0,4290	0,4310

Die Gleichgewichtsflüssigkeit wurde dann in einer weiteren Probe mit Thiosulfatlösung auf Jod titriert und ergab den Titer 0,00343 g-Atom J_1/Liter. Um nun festzustellen, wieviel davon freies, nicht als Trijodid gebundenes, Jod sei, wurden weitere Proben der Gleichgewichtsflüssigkeit mit CCl_4 geschüttelt, welches verschiedene Konzentration von Jod besass. Durch Titration wurde festgestellt, bei welchen J-CCl_4-Konzentrationen Jod aus der CCl_4-Phase in die wässerige und bei welchen anderen der umgekehrte Jodaustausch der beiden Phasen stattfand. So konnten mit genügender Annäherung zwei Grenzkonzentrationen des J im CCl_4 gefunden werden, zwischen denen die Gleichgewichtskonzentration lag, bei der kein Jodaustausch zwischen den Phasen stattgefunden haben würde. Dieser durch Interpolation ermittelte Wert liefert dann mit Hilfe des bekannten Verteilungskoëffizienten (1:85 bei 25^0) die Konzentration des freien Jods in der Lösung. Wenn man dessen Betrag von dem titrierbaren Gesamtjod abzieht, so verbleibt das Trijodid-Jod. Weiter ist das titrierbare Jod äquivalent dem in Fe^{II} übergegangenen Fe^{III} gemäss der Gleichung:

$$Fe^{III} + J' \rightleftarrows Fe^{II} + J.$$

Man kennt daher die das Simultanpotential bestimmenden Verhältnisse $(Fe^{\cdot\cdot\cdot}):(Fe^{\cdot\cdot})$, wie $(J_2):(J')$ und kann nun entweder mittels der oben bestimmten Normalpotentiale die entstandenen Konzentrationen von Ferro und Jod aus dem Potential der Gleichgewichtslösung berechnen und mit den gefundenen vergleichen, da:

$$\log \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})} = \frac{0{,}460 - \varepsilon_c}{0{,}0591}$$

und

$$\log \frac{(J_2)}{(J')^2} = \frac{\varepsilon_c - 0{,}3415}{0{,}02955},$$

oder man setzt die betreffenden Konzentrationen in die Gleichungen (3) und (4) ein und vergleicht die damit berechneten Potentiale ε_c mit den gemessenen. Beim ersteren Vergleichsmodus prägen sich bekanntlich Versuchsungenauigkeiten viel empfindlicher aus.

Gefunden wurde für die Lösung:

0,005 mol. $Fe(NO_3)_3$ + 0,005 mol. KJ + 0,01 mol. HNO_3

nach Erreichung des Gleichgewichts:

titrierbares Jod

$J_1 = 0{,}00343$ g-Atom/Liter,

Gleichgewichtskonzentration Jod in CCl_4

$J_1 = 0{,}1808$ g-Atom/Liter CCl_4,

Gleichgewichtskonzentration in der wässerigen Lösung $^1/_{85}$ davon

$= 0{,}00213$ g-Atom/Liter H_2O,

$\varepsilon_c = 0{,}4315$ Volt.

Die gesamte Jodatomkonzentration in der Lösung $= 0{,}005$ setzen sich zusammen aus freiem Jod ($= 0{,}00213$ Atome), aus Jodionen und dem dreifachen Wert der Molarkonzentration von J_3', also $= J + J' + 3J_3'$, die titrierbaren Jodatome aus $J + 2J_3'$; nun ist nach obigen Daten der letztere Wert:

	$J + 2J_3'$	$= 0{,}00343$,
ferner	J	$= 0{,}00213$,
also	J_3'	$= 0{,}00065$
und da	$J + 3J_3' + J'$	$= 0{,}005$,
so wird	J'	$= 0{,}00092$.

Aus diesem Wert berechnet sich das Jodpotential:

$$\varepsilon_c = 0{,}3415 + 0{,}02955 \log \frac{0{,}001065}{0{,}00092^2} = 0{,}433,$$

statt, wie beobachtet, 0,4315.

1) Siehe z. B. Z. anorg. Chem. **5**, 411 (1905); und bei Haber, Citat 5, S. 263.

Natürlich könnte man auch die J'-Konzentration mit Hilfe derjenigen des titrierbaren Jods aus der Jakowkinschen Konstante berechnen; das führt aber zu denselben Werten und besagt nur, dass wie selbstverständlich, auch in diesen Mischlösungen das bekannte Trijodidgleichgewicht herrscht.

Da nach der stöchiometrischen Gleichung das entstandene Fe^{II} dem titrierbaren Jod äquivalent sein muss, so ist für unsere Lösung ferner:

$$Fe^{II} = 0{,}00343,$$

also, da $Fe^{III} + Fe^{II} = 0{,}005$, $Fe^{III} = 0{,}00157$.

Berechnen wir damit ε_c als Ferri-Ferro-Potential, so wird

$$\varepsilon_c = 0{,}453\,^{1)} + 0{,}0591 \log \frac{0{,}00157}{0{,}00343} = 0{,}433,$$

also gleich dem Jodpotential.

Für einen zweiten Versuch sind folgendes die Daten: Ausgangslösung

$$= 0{,}01 \text{ mol. } Fe(NO_3)_3 + 0{,}01 \text{ mol } KJ + 0{,}01 \text{ mol. } HNO_3.$$

Es schied sich hier festes Jod ab, das in verschiedenen Proben von der Flüssigkeit getrennt, mit KJ-Lösung aufgenommen und titriert wurde. Auch der Jodtiter der Flüssigkeit nahm entsprechend während dieser Zeit ab.

Die Daten für das erst nach etwa 23 Tagen erreichte Gleichgewicht sind:

Titrierbares Jod = 0,004995 Atom/Liter.
Freies Jod in der Lösung = 0,00268 Atom/Liter = Sättigung.
Abgeschiedenes Jod = 0,00245 Atom/Liter.
Gesamtjod in der Lösung = 0,00755 „
$\varepsilon_c = 0{,}425$ Volt.

Hieraus berechnet sich, analog wie vorher, $(J') = 0{,}00139$; $(J_3') = 0{,}00116$; $\varepsilon_c = 0{,}4256$ statt, wie beobachtet, 0,425 Volt.

Das Fe^{II}, in diesem Falle = abgeschiedenes + gelöstes titrierbares Jod, wird

$$Fe^{II} = 0{,}007445,$$
$$Fe^{III} = 0{,}002555,$$

daraus folgt das Eisenpotential

$$\varepsilon_c = 0{,}452\,^{1)} + 0{,}0591 \log \frac{0{,}002555}{0{,}007445} = 0{,}4245$$

ebenfalls in bester Uebereinstimmung sowohl mit dem Jod- wie dem gemessenen Potential.

Interessant ist hier der Gang der Potentiale während der Reaktion:

	Tage nach der Mischung:					
	3	5	6	9	17	23
ε_c	0,425	0,4267	0,427	0,4255	0,425	0,425

Parallel damit ging die äusserst langsame Jodausscheidung und es macht uns fast den Eindruck, als wenn das intermediäre Steigen von ε_c über seinen Gleichgewichtswert einer Jodübersättigung entspräche. Da die Flaschen ruhig im Thermostaten hingen und daher das abgeschiedene Jod nicht mit allen Teilen der Flüssigkeit in Kontakt kam, so hat diese Annahme nichts Unwahrscheinliches; denn die Proben für die Potentialmessung wurden aus der klaren Flüssigkeit abpipettiert.

Aus den Beobachtungen über die Einstellungsgeschwindigkeit der Elektroden, wonach die Jodpotentiale sich offenbar schneller als die Eisenpotentiale ausbildeten, konnte man bereits die interessante Frage voraus beantworten, wie sich in den Mischlösungen das Potential einstellen werde in den Stadien, wo sie ihr Gleichgewicht noch nicht erreicht hatten.

Von Beginn bis zum Ende der Reaktion fällt das Eisenpotential, da $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert wird, dagegen steigt das Jodpotential, da J' zu J_2 oxydiert wird.

Da während der Reaktion das Potential steigt[1], so ist es offenbar wesentlich die Jodreaktion, auf die die Elektroden ansprechen. Ob sie dabei von dem Eisen gar nicht beeinflusst werden, kann man ohne besondere Versuche nicht entscheiden; es wäre dazu festzustellen, ob das jeweilige Potential auch in der reagierenden Lösung genau dem Verhältnis $(J_2):(J')$ entspricht.

Mit den neuen Werten der hier gemessenen Normalpotentiale ergibt sich das Gleichgewicht[2] zwischen Ferri-Ferro-Jodid-Jod-Lösung folgendermaassen:

$$\varepsilon_c = 0{,}460 + 0{,}0591 \log \frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})}$$
$$= 0{,}3415 + 0{,}02955 \log \frac{(J_2)}{(J')^2}$$

oder

$$\log \frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})\cdot(J')}{(Fe^{\cdot\cdot})\cdot\sqrt{(J_2)}} = \frac{0{,}3415 - 0{,}460}{0{,}0591} = -2{,}005 \quad (5)$$

oder für den Fall, dass (J_2) = Sättigung:

$$\log \frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})\cdot(J')}{(Fe^{\cdot\cdot})} = -3{,}44 \quad . \quad . \quad (5a)$$

Wenn die Jodionkonzentration gleich 1 ist, also bei Jodsättigung in einer etwa 2 n. Jodidlösung, von der etwa die Hälfte dabei in Polyjodid übergeht, würde demnach

$$(Fe^{\cdot\cdot\cdot}):(Fe^{\cdot\cdot}) = 1/3000$$

sein müssen. Die Gleichungen (5), resp. (5a) enthalten die Theorie sämtlicher von Seubert studierten Gleichgewichte, man ersieht aus ihr

---

1) Als Konstante wurde der Wert für diese Eisenkonzentration in Spalte VIII der Tabelle 2 aus leicht ersichtlichen Gründen (Ionisation) benutzt.

1) Siehe oben S. 266, 1, sowie in einem weiteren, in anderer Richtung nicht durchgeführten Versuch mit 0,01 mol. $Fe(NO_3)_3$, 0,01 mol. KJ, 0,005 mol. HNO_3:

Dauer	18 Min.	22 Min.	33 Min.	50 Min.	6 Stunden
ε_c	0,407	0,409	0,413	0,413	0,421

2) Wie von Abegg, Z. f. Elektroch. 9, 570 (1901) berechnet.

z. B. die Wirkung der verschiedenen Eisensalze, die um so weniger Jod abscheiden können, je geringer ihre $Fe^{\cdots}$-Konzentration ist, also je schwächer der Ionisationsgrad der Fe^{III}-Stufe im Verhältnis zur normal ionisierten Fe^{II}-Stufe ist.

So kann man z. B. voraussagen, dass Ferrifluorid mit Jodiden nur unmerklich reagieren kann, da nach Peters[1]) die Ionen $Fe^{\cdots}$ sehr stark in einen Komplex hineingezogen werden; dem entspricht ein sehr erheblich geringeres Oxydationspotential von $\varepsilon_c = +0{,}29$ bis $-0{,}08$ Volt je nach der Fluoridkonzentration. Mit diesen Werten würde also Gleichung (5)

$$\log \frac{(Fe^{III})\cdot(J')}{(Fe^{II})\cdot\sqrt{(J_2)}} = \frac{+0{,}05}{0{,}0591} \text{ bis } \frac{+0{,}42}{0{,}0591}$$
$$= \text{etwa } 1 \text{ bis } +7,$$

d. h. $(Fe^{III})\cdot(J') = 10^1$- bis 10^7-mal $(Fe^{II})\cdot\sqrt{(J_2)}$ oder das Produkt aus der Konzentration des entstehenden Ferrosalzes und der Wurzel des Jods müsste um ein Vielfaches kleiner, ja praktisch verschwindend gegenüber dem der reagierenden Stoffe, Ferrisalz und Jodid, werden; oder von der anderen Seite her betrachtet: Ferrosalz muss bei Gegenwart von Fluorid praktisch vollständig durch Jod oxydiert werden.

Man ersieht aus der Formel auch, dass es für die quantitative Behandlung der Seubertschen Gleichgewichte nötig ist zu beachten, ob das durch die Reaktion erzeugte Jod in der Lösung verbleibt oder sich abscheidet.

1) Citat 4, S. 264.

Wir stellen zum Schluss nochmals die Potentialwerte für 25^0 zusammen und rechnen sie gleichzeitig auf den Wasserstoffnullpunkt um:

Jodpotential:

$J_2 \longrightarrow 2J'$ (Unsicherheit $\pm$ 0,5 Millivolt),

1. wenn (J_2) = Absolutkonzentration:

$$\varepsilon_c = 0{,}3415 + 0{,}0295 \log \frac{(J_2)}{(J')^2} \text{ Volt},$$

$$\varepsilon_h = 0{,}6245 + 0{,}0295 \log \frac{(J_2)}{(J')^2} \text{ Volt},$$

2. wenn $(J_2/\text{Sätt.})$ = Bruchteil der Jodsättigungskonzentration:

$$\varepsilon_c = 0{,}2566 + 0{,}0295 \log \frac{(J_2/\text{Sätt.})}{(J')^2},$$

$$\varepsilon_h = 0{,}5396 + 0{,}0295 \log \frac{(J_2/\text{Sätt.})}{(J')^2},$$

3. wenn Jodsättigung herrscht:

$$\varepsilon_c = 0{,}2566 - 0{,}0591 \log (J'),$$
$$\varepsilon_h = 0{,}5396 - 0{,}0591 \log (J').$$

Ferriferropotential:

$Fe^{\cdots} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ (Unsicherheit etwa $\pm$ 10 Millivolt).

$$\varepsilon_c = 0{,}460 + 0{,}0591 \log \frac{(Fe^{\cdots})}{(Fe^{\cdot\cdot})},$$

$$\varepsilon_h = 0{,}743 + 0{,}0591 \log \frac{(Fe^{\cdots})}{(Fe^{\cdot\cdot})}.$$

Breslau, März 1906.

(Eingegangen: 23. März.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Philos. Trans. Soc., London A., 205, 99—167 (1905). B. D. Steele, D. Mc Intosh und E. H. Archibald, Die Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel. (Erscheint in kurzem auch in der Zeitschr. f. physik. Chemie.) Im ersten Teil dieser umfassenden Experimentalarbeit berichten D. Mc Intosh und B. D. Steele über ihre Messungen der Dampfdrucke, Dichtigkeiten, Oberflächenenergieen und Zähigkeiten von flüssigem HCl, HBr, HJ, H_2S und PH_3 bei wechselnden Temperaturen. Die Verflüssigung der getrockneten reinen Gase wurde mittels einer Mischung von Kohlendioxyd und Aether bei vermindertem Druck oder auch mittels flüssiger Luft bewirkt. Alle Messungen erfolgten unter Benutzung eines Bades von niedriger Temperatur, die bis auf $0{,}1^0$ konstant gehalten werden konnte. Dieses Bad bestand aus einem Vakuumgefäss mit Aether, der in regelmässigen Zeitabschnitten durch Eintragung kleiner Mengen flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Temperatur wurde hierbei mittels eines Wasserstoffthermometers bestimmt.

Um den Dampfdruck zu messen, wurde eine Röhre, die die Flüssigkeit enthielt, in das Bad getaucht und gleichzeitig die Temperatur und der entsprechende Dampfdruck beobachtet. Bei Brom- und Jodwasserstoff musste wegen der Einwirkung dieser Gase auf das Quecksilber des Manometers der Apparat etwas abgeändert werden; doch sei in dieser Beziehung auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Bei Brom- und Jodwasserstoff wurden die Messungen ferner auch auf den festen Zustand ausgedehnt; auch die Schmelz- und Siedepunkte der reinen Stoffe wurden bestimmt. Die experimentell gewonnenen Zahlen geben die folgenden Tabellen.

Nach der Clausiusschen Formel berechneten die Verff. sodann auch die molekularen Verdampfungswärmen bei 760 mm für:

	HCl	HBr	HJ	H_2S	PH_3
$W =$	14,8	17,4	20,7	19,3	$17{,}2\cdot 10^{10}$ Erg.

Tabelle 1.

Temperatur Grad C.	Dampfdruck mm	Temperatur Grad C.	Dampfdruck mm	Temperatur Grad C.	Dampfdruck mm
HCl		HJ		HBr	
— 80,5	868	— 35,9	769	— 68,4	775
— 83,2	748	— 36,9	713	— 70,7	682
— 85,9	648	— 39,4	644	— 74	575
— 89,8	522	— 41,7	578	— 76,7	501
— 92,9	430	— 43,5	530	— 79,3	431,5
— 97,2	316	— 47,7	438	— 83	357
— 101,3	245	— 50	376	— 87,1	284
— 104,5	198	— 54,8	303	— 89,3	245
— 109,9	141	— 59,5	224	— 92,8	214
		— 63,5	185	— 96,3	185
		— 68,4	126	— 100,7	142
		— 73,5	92	— 104,2	96
		— 77,9	74		

Tabelle 1 (Schluss.)

Temperatur Grad C.	Dampfdruck mm	Temperatur Grad C.	Dampfdruck mm
H_2S		PH_3	
— 62,2	676	— 86,6	719
— 66,1	538	— 88,6	644
— 69,1	456	— 93,1	498
— 71,6	400	— 97,7	393
— 75,6	314	— 101,2	319
— 78,4	270	— 105,9	237
— 81,7	220		
— 84	193		

Tabelle 2.

	HCl	HBr	HJ	H_2S	PH_3
Schmelzpunkt	—	— 86	— 50,8	—	—
Siedepunkt .	— 82,9	— 68,7	— 35,7	— 60,2	— 86,4

Die **Dichte** der verflüssigten Gase wurde mit einem geeignet eingerichteten Pyknometer bestimmt und teilweise noch anderweitig kontrolliert. Es zeigte sich, dass sie durchweg linear von der Temperatur abhängt. Daher lässt sich die Gesamtheit der betreffenden Messungen in folgende Formeln zusammenfassen:

Für HCl: $D_{T'} = 1{,}187\,[1 + 0{,}00268\,(T - T')]$,
„ HBr: $D_{T'} = 2{,}157\,[1 + 0{,}0041\,(T - T')]$,
„ HJ: $D_{T'} = 2{,}799\,[1 + 0{,}0043\,(T - T')]$,
„ H_2S: $D_{T'} = 0{,}964\,[1 + 0{,}00169\,(T - T')]$,
„ PH_3: $D_{T'} = 0{,}744\,[1 + 0{,}0008\,(T - T')]$.

Hierin bedeutet T den Siedepunkt, T' die Beobachtungstemperatur, beide in absoluter Zählung, und $D_{T'}$ die Dichtigkeit bei der Temperatur T'.

Mit der **Koppschen Regel** über die Additivität der Atomvolumina stimmen die Dichten nicht allzu gut überein.

Die **molekularen Oberflächenenergieen** wurden nach der Methode von **Ramsay** und **Shields** gemessen, die für die Anwendung bei tiefen Temperaturen etwas verändert wurde, d. h. es wurden im wesentlichen die Steighöhen in Kapillaren bestimmt. Die Verff. berechneten aus den Versuchen γ, d. i. die Oberflächenspannung in Dynen pro Centimeter, und $\gamma(MV)^{2/3}$, d i. die Molekularoberflächenenergie in Erg. Von dem Zahlenmaterial seien hier nur die Temperaturkoëffizienten mitgeteilt:

Tabelle 3.

Substanz	Temperaturgebiet	$\frac{d}{dt}\gamma\,(MV)^{2/3}$
HJ	225 — 236	1,99
HBr	181 — 204	2,03
H_2S	189 — 211	1,91
H_3P	167 — 180	1,70
HCl	159 — 192	1,47

Da für normale Flüssigkeiten der Temperaturkoëffizient der molekularen Oberflächenenergie nach **Ramsay** und **Shields** 2,12 ist, so erkennt man, dass also HCl und PH_3 associiert sind.

Die **Zähigkeit** der verflüssigten Gase wurde durch Messung der Ausflusszeit aus einer Kapillare ermittelt. Die folgende Tabelle 4 gibt η, die innere Reibung, verglichen mit der des Wassers bei 22°, und $\frac{d\eta}{dt}$, ihren Temperaturkoëffizienten.

Tabelle 4.

Stoff	η beim Siedepunkt	$\frac{d\eta}{dt}$
HCl	0,47	0,90 %
HBr	0,83	0,58 %
HJ	1,35	0,70 %
H_2S	0,45	1,10 %

Im **zweiten** Teile der Abhandlung berichten D. **Mc Intosh** und E. H. **Archibald** über die Löslichkeiten von Stoffen in den verflüssigten Gasen HCl, HBr, HJ und H_2S, über die Leitfähigkeiten der entstehenden Lösungen und über die Molekulargewichte einiger Substanzen in diesen Lösungen. Das verflüssigte PH_3 schied sogleich aus der Untersuchung aus, da sich kein Stoff finden liess, der sich in ihm auflöst und eine leitende Lösung gibt.

Die Bestimmung der **Löslichkeit** erfolgte unmittelbar durch Volumenablesung, Verdunstenlassen und Wägung des Rückstandes. Es wurde eine grosse Anzahl Stoffe geprüft, wie man im einzelnen im

A B

Fig. 94. Fig. 95.

Original nachlesen möge. Man fand, dass die anorganischen Salze fast sämtlich in den Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelwasserstoff unlöslich sind. Löslich sind von anorganischen Stoffen hauptsächlich nur folgende:

a) in HCl: $SnCl_4$, PBr_5, PCl_5, $POCl_3$;
b) in HBr: $POCl_3$, PBr_5, H_2S;
c) in HJ: J_2, $POCl_3$;
d) in H_2S: S, $POCl_3$, HBr, HCl.

Dagegen sind von organischen Substanzen sehr viele löslich, besonders solche, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten; die Lösungen in Schwefelwasserstoff sind meist Nichtleiter, während diejenigen in den Halogenwasserstoffsäuren in der Regel den Strom leiten. Die Angaben über die Löslichkeit der Körper wurden vielfach, wenn das angängig war, durch die qualitative Feststellung geprüft, ob die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels durch den Zusatz des zu lösenden Stoffes zunahm.

Die Auflösung der leitenden Stoffe war meist von einer beträchtlichen Wärme-Entwicklung begleitet, was auf die Bildung von Verbindungen zwischen dem leitenden gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel hinweist. Viele dieser Verbindungen konnten in der Tat isoliert und analysiert werden. Man fand so z. B. die Stoffe:

$(C_2H_5)_2O$, $5\,HCl$ Schmelzpunkt — 120°,
$(C_2H_5)_2O$, HBr „ — 42°,
$(C_2H_5)_2O$, HJ „ — 18°.

Die quantitativen Messungen der Leitfähigkeit erfolgten mittels eines Apparates, der aus einem graduierten Probierglase (Fig. 94 und 95) mit feststehenden Elektroden bestand. Die reinen Lösungsmittel leiten viel schlechter als gewöhnliches, destilliertes Wasser; ihre spezifischen Leitfähigkeiten sind:

HCl etwa $0{,}2 \cdot 10^{-6}$,
HBr „ $0{,}05 \cdot 10^{-6}$,
HJ „ $0{,}2 \cdot 10^{-6}$,
H_2S „ $0{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Bezüglich der Resultate der ausgedehnten Messungen muss wiederum auf das Original verwiesen werden; hier werde nur eine ganz geringe Auswahl aus dem Material geboten. In folgendem bedeutet V die Verdünnung in Litern pro Mol und μ die Molekularleitfähigkeit in reziproken Ohm 10^{-3}.

Fig. 96.

Fig. 97.

Tabelle 5.
Lösungsmittel HCl.

V	μ	V	μ
HCN.			
41,4	0,51	4,90	2,09
21,3	0,91	4,08	2,83
14,1	0,98	3,12	3,65
10,2	1,08	2,56	4,47
9,2	1,34	1,79	5,81
7,35	1,48	1,23	7,70

Tabelle 6.
Lösungsmittel HBr.

V	μ	V	μ
$(C_2H_5)_2O$.			
16,6	0,005	1,23	0,152
5,55	0,014	1,03	0,164
4,00	0,024	0,68	0,182
2,00	0,106	0,47	0,726
1,54	0,129	—	—

Tabelle 7.
Lösungsmittel HJ.

V	μ	V	μ
Aethylbenzoat.			
16,6	0,014	2,56	1,65
7,14	0,170	2,04	2,30
4,76	0,47	1,66	2,98
3,45	1,02	1,37	3,60

Tabelle 8.
Lösungsmittel H_2S.

V	μ	V	μ
Tetramethylammoniumchlorid.			
34,5	1,71	3,33	4,02
11,0	3,41	2,93	3,85
4,35	3,85	—	—

Wie man erkennt, nehmen durchweg die molekularen Leitfähigkeiten μ mit der Verdünnung V stark zu, im völligen Gegensatz zu dem Verhalten wässeriger Lösungen. Im allgemeinen leiten dieselben Stoffe in HCl am besten, weniger in HBr, HJ und endlich am schlechtesten in H_2S. Die Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit, die vielfach ermittelt wurden, scheinen mit denen der inneren Reibung (siehe oben) nicht zusammenzuhängen, während bei wässerigen Lösungen beide Koëffizienten ungefähr gleich sind. Die Leitfähigkeit wächst meist mit der Temperatur, ausgenommen bei HCN in HCl (Fig. 96 bis 99).

Die Molekulargewichte der gelösten Stoffe wurden durch Messung der Siedepunktserhöhung bestimmt. Man wandte hierbei eine Differentialmethode an, indem man zwei Pt-Widerstandsthermometer benutzte, von denen das eine in das reine siedende

Lösungsmittel und das andere in die siedende Lösung tauchte.

Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde nach der van't Hoffschen Formel aus der oben ermittelten Verdampfungswärme berechnet und dann das Molekulargewicht M' aus der beobachteten Erhöhung Δ hergeleitet. Aus dem Zahlenmaterial sei folgende Auswahl mitgeteilt; C bedeutet die Anzahl Gramm des gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel.

Tabelle 9.

Lösungsmittel HCl; $\frac{0{,}02 T^2}{W} = 720$; gelöst: Toluol.

C	Δ	M'
1,56	0,42	26,6
3,59	0,93	27,8
9,18	2,25	29,4
13,60	3,35	29,2
17,91	4,31	29,9

Fig. 98.

Tabelle 10.

Lösungsmittel HBr; $\frac{0{,}02 T^2}{W} = 1770$; gelöst: Aether.

C	Δ	M'
1,02	0,24	75,1
2,09	0,48	77,0
3,08	0,78	69,9
4,60	1,27	64,1
6,14	1,95	53,7
7,76	2,94	46,7
9,37	4,18	39,7

Die Verff. fassen ihre bezüglichen Resultate so zusammen:

Toluol, obwohl es in jedem Lösungsmittel ein Nichtleiter ist, verhält sich so, als ob es in HCl und

Tabelle 11.

Lösungsmittel H_2S; $\frac{0{,}02 T^2}{W} = 620$; gelöst: Toluol.

C	Δ	M'
5,64	0,44	79,5
11,51	0,72	87,8
14,89	1,01	91,4
19,10	1,16	102,1

HBr dissociiert wäre. Aether in HCl und HBr und Aceton in HBr scheinen in den verdünnteren Lösungen associiert und in den konzentrierteren dissociiert zu sein. Salzsaures Triäthylamin in H_2S scheint dissociiert zu sein, und zwar in konzentrierteren Lösungen mehr.

Also haben wir auch hier, wie bei der Leitfähigkeit, ein durchaus anomales Verhalten.

Im dritten Teile der Untersuchung behandelt B. D. Steele seine Messungen der Ueberführungs-

Fig. 99.

zahlen einiger in HBr gelöster Stoffe. Es sollte auf diesem Wege über die Konstitution der Elektrolyte ein Aufschluss gewonnen werden. Als Methode der Messung wurde die von Hittorf gewählt, da sie im allgemeinen theoretisch mehr einwandsfrei ist, als die direkte Geschwindigkeitsmessung. Vorerst wurde jedoch durch besondere Versuche bewiesen, dass das Faradaysche Gesetz auch für Lösungen in HBr gilt. Man zeigte nämlich, dass der bei der Elektrolyse aus HBr-Lösungen entwickelte Wasserstoff der im Voltameter abgeschiedenen Silbermenge äquivalent ist.

Die Bestimmung der Konzentrationsveränderung war sehr schwierig, da der betreffende Betrag nur sehr wenige Centigramm ausmacht und der hohe Dampfdruck des HBr sehr störend war. Erst nach monatelangen, vergeblichen Versuchen gelang Steele die Konstruktion eines für die Analyse geeigneten, äusserst geistreich ersonnenen Apparates. Ebenso

Fig. 100.

(1) Acetamid in Bromwasserstoff.
(2) Tetramethylammoniumbromid in Bromwasserstoff.
(3) Tetramethylammoniumjodid in Bromwasserstoff.
(4) Acetonitril in Chlorwasserstoff.
(5) Tetramethylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff.
(6) Acetamid in Chlorwasserstoff.
(7) Triäthylammoniumchlorid in Chlorwasserstoff.
(8) Tetramethylammoniumchlorid in Bromwasserstoff.
(9) Blausäure in Chlorwasserstoff.
(10) Aether in Chlorwasserstoff.
(11) Triäthylammoniumchlorid in Bromwasserstoff.
(12) Orthonitrotoluol in Bromwasserstoff.
(13) Piperidin in Schwefelwasserstoff.

Fig. 101.

(1) Triäthylammoniumchlorid in Jodwasserstoff.
(2) Nicotin in Schwefelwasserstoff.
(3) Aether in Jodwasserstoff.
(4) Triäthylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff.
(5) Aethylbenzoat in Jodwasserstoff.
(6) Aceton in Bromwasserstoff.

ist auch die benutzte elektrolytische Zelle sehr zweckentsprechend und geschickt gebaut; doch muss in dieser Beziehung auf die eingehende Behandlung im Original verwiesen werden, wo alle Vorschriften angegeben sind, von deren genauer Befolgung das Gelingen der schwierigen Versuche abhing.

Die Hauptergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. N bedeutet die Anzahl Grammäquivalente pro Liter der Lösung und p die Kation-Ueberführungszahl.

Tabelle 12.

Stoff	N	Mittelwert von p
Aether	1,0	0,82
Triäthylammoniumbromid	0,5	0,18
Desgl.	0,62 — 0,75	0,22
Desgl.	1,04	0,35
Aceton	1,0	0,38
Desgl.	1,82	0,95
Methylhexylketon . . .	0,9	0,39
Desgl. . . .	1,8	0,77

Man sieht, dass die Kation-Ueberführungszahl immer mit der Zunahme der Konzentration wächst. Dies Verhalten weist also auf eine Zunahme der Komplexbildung des Kations mit wachsender Konzentration hin, während die Leitfähigkeit und das Molekulargewicht in Teil II ja zu anderen Schlüssen zu führen schienen.

Den hier liegenden Widerspruch aufzuklären, ist die Aufgabe des vierten, rein theoretischen Abschnittes. B. D. Steele, D. Mc Intosh und E. H. Archibald suchen hier das häufig beobachtete anomale Verhalten der Leitfähigkeit u. s. w. nichtwässeriger Lösungen mit der Hypothese von Arrhenius in Einklang zu bringen. Sie entwickeln die Anschauung, dass der ursprünglich aufgelöste Stoff, zumal wenn er selbst keine elektrolytische Dissociation erleiden kann (wie z. B. Aether), sich mit dem Lösungsmittel associiert, und dass sich erst diese Verbindung elektrolytisch spaltet. Für diese Association spricht die oben erwähnte Isolierung solcher Verbindungen und auch die starke Wärme-Entwicklung bei der Zufügung leitender löslicher Stoffe zu dem Lösungsmittel. Auf eine Association deuten ferner einige der Molekulargewichtsbestimmungen, sowie die Ueberführungszahlen; letztere weisen sogar speziell darauf hin, dass sich die elektrolytische Verbindung derartig spaltet, dass ihr Kation komplex ist (siehe oben).

Bezeichnet man nun den gelösten Stoff mit (AB), das Lösungsmittel mit (CD) und entsteht die Verbindung beider nach der Gleichung:

$$n\,(AB) + m\,(CD) \rightleftarrows (AB)_n\,(CD)_m,$$

so seien die zugehörigen aktiven Massen mit
a b und c
bezeichnet. In verdünnten Lösungen, in denen b konstant ist, gilt dann:

$$c = K a^n.$$

Tritt nun elektrolytische Dissociation ein, so dass der Bruchteil α der Verbindung ionisiert wird, dann ist die spezifische Leitfähigkeit:

$$\varkappa = k\alpha c = K'\alpha a^n \qquad (1)$$

und die Molekularleitfähigkeit:

$$\mu = \frac{\varkappa}{a} = K'\alpha a^{n-1}. \qquad (2)$$

Führt man statt $\frac{1}{a}$ die Verdünnung V ein, so lautet die Formel (1) jetzt:

$$\varkappa V^n = \alpha K'. \qquad (1a)$$

Aus Gleichung (2) erkennt man nun folgendes: Ist $n = 1$, hat also die Verbindung die Formel $(AB)\,(CD)_m$, so ist $\mu = K'\alpha$; μ variiert also wie α,

d. h. normal und nicht so, wie oben für die Lösungen in HCl u. s. w. gefunden.

Es ist daher in Gleichung (2) $n > 1$ anzunehmen. In verdünnten Lösungen variiert nun α recht wenig; es ändert sich also μ so wie α^{n-1} und wächst daher mit wachsender Konzentration. D. h.:

Die Molekularleitfähigkeit einer Lösung variiert anomal, wie beobachtet, wenn der Elektrolyt eine Verbindung von zwei oder mehr Molekülen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel ist[1]).

Die Verff. haben nun ihre Leitfähigkeitsmessungen mittels der Formel (1a) geprüft und fanden, dass für die meisten Stoffe $n = 2$, für einige auch $n = 3$ ist. Die Uebereinstimmung war qualitativ völlig ausreichend, um ihre Anschauungen zu stützen, zumal hier noch viele störende Umstände mitwirken. Genauer erläutern dies die beistehenden Figuren. Fig. 102 enthält typische Kurven, die die Veränderung von $\varkappa V = \mu$ mit V zeigen für:

1. in den Halogenwasserstoffsäuren aufgelöste Stoffe,
2. KCl
3. Na_2CO_3 } in H_2O.
4. NH_3

Die Aehnlichkeit zwischen der Aenderung von $\varkappa V^2$ (siehe Fig. 100) und $\varkappa V^3$ (siehe Fig. 101) mit der Verdünnung für Lösungen in den Halogenwasserstoffsäuren und derjenigen von $\varkappa V = \mu$ für wässerige Lösungen ist sofort ersichtlich.

Da in jenem Falle $\varkappa V^2 = \alpha K'$, bezw. $\varkappa V^3 = \alpha K'$ und in diesem $\mu = \varkappa V = \alpha \mu_\infty$ ist, und da sowohl μ_∞ als K' Konstanten sind, ist es augenscheinlich, dass beide Arten Kurven eine Aenderung des Dissociationsgrades α darstellen, und dass K' den Wert der Molekularleitfähigkeit der „elektrolytischen Verbindung" bei unendlicher Verdünnung bedeutet.

Fig. 102.

Man erkennt also, dass, entgegen den Ansichten Kahlenbergs, die Anomalien in nichtwässerigen Lösungen mit der Ionentheorie von Arrhenius wohl vereinbar sind. F. Jüttner.

1) Dies Ergebnis gilt freilich auch, wie die Verff. zeigen, im Falle der blossen Polymerisation:

$$n(AB) \rightleftarrows A_nB_n,$$

wo $n > 1$; man darf daher aus der beobachteten Anomalie der Leitfähigkeit nicht umgekehrt auf das Vorhandensein der besprochenen Verbindungen mit dem Lösungsmittel exakt schliessen wollen.

BERICHT ÜBER DIE SIEBENTE GENERALVERSAMMLUNG DER AMERICAN ELECTROCHEMICAL SOCIETY IN BOSTON UND CAMBRIDGE, DEN 25., 26. UND 27. APRIL 1905.

(Fortsetzung von S. 195.)

Chrom und die Elektrolyse von Chromsäure.

H. R. Carveth und B. E. Curry.

Die Arbeit ist bereits ausführlich nach anderer Quelle besprochen worden (siehe Z. f. Elektroch. **12**, 124 u. 166).

Elektrolytische Fällung von Silber.

Ralph C. Snowdon.

Nach der Auffassung von Bancroft werden die Metallniederschläge um so grosskristallinischer, je langsamer die Fällung erfolgt, ebenso wie chemisch ausgeschiedene Kristalle um so grösser werden, z. B. $CuSO_4$, $Ba(OH)_2$ u. s. w., je langsamer die Fällung erfolgt. Man muss also bei möglichst hohen Stromdichten einen glatteren Niederschlag bekommen als bei niederen Stromdichten. Da man nun höhere Stromdichten verwenden kann, wenn man die Kathode rotieren lässt, ohne ein Schwammigwerden des Niederschlages befürchten zu müssen, so muss Kathodenrotation die Entstehung eines glatten und glänzenden Niederschlages begünstigen (Ref. glaubt, dass nicht nur die erhöhte Stromdichte, sondern auch die Störung der Kristallisation durch die Rotation die kleinkristallinische Beschaffenheit des Niederschlages begünstigt). Verf. untersuchte den Einfluss der Kathodenrotation und Stromdichte auf die Beschaffenheit des Silberniederschlages aus $AgNO_3$, der bekanntlich leicht so grosskristallinisch wird, dass seine Wägung im Silbervoltameter mit grosser Vorsicht gemacht werden muss. Um die Anodenprodukte fern zu halten, die, wie Vorversuche sowie auch die bekannten Versuche von Th. W. Richards über das Silbervoltameter beweisen, auf den Niederschlag schädlich wirken, wurde ein Diaphragma benutzt, innerhalb dessen sich die $AgNO_3$-Lösung und die rotierende versilberte Kupferscheibe als Kathode befand; ausserhalb war HNO_3-Lösung und Pt-Anode. Versuche bei 19° mit 0,5 bis 20 Amp/qdm und 1 bis 6 Volt zeigten, dass aus Lösungen von n. $AgNO_3$, n. $AgNO_3$ + n. HNO_3, sowie 0,1 n. $AgNO_3$ + 0,1 n. HNO_3 die Kristallgrösse mit wachsender Stromdichte abnimmt; mikroskopische Bilder zeigen dies. Die Rotation der Kathode betrug 2200 pro Minute. Bei den ganz hohen Stromdichten war allerdings der günstige Einfluss der Stromdichte nicht mehr so deutlich, für diese reichte wohl die Rotationsgeschwindigkeit nicht mehr aus. Auch Lösungen von 15 g $AgNO_3$ in 1 Liter Wasser, dem so viel KCN

zugefügt wurde, dass der Niederschlag sich gerade wieder auflöste, wurden versucht.

Nr.	Amp/qdm	Minuten	Umdrehungen in Minuten	Bemerkungen
1	2,0	$2^1/_2$	2200	Niederschlag fast glänzend.
2	2,0	$2^1/_2$	500	„ matt.
3	1,0	5	2200	„ „
4	10,0	5	2200	„ „

Vergleich von 1 und 2 zeigt den Einfluss der Umdrehungen, 1 und 3 denjenigen der Stromdichte. Bei 10 Amp/qcm hat die Rotationsgeschwindigkeit wieder nicht ausgereicht. — Zusatz von Leim, der nach Behauptung einiger Erfinder einen grossartigen Einfluss auf die Glätte des Niederschlages haben soll, erzeugte eine pulverförmige Abscheidung. — Die Resultate sind also: Trennung von Anoden- und Kathodenraum und rotierende Kathoden ermöglichen auch aus $AgNO_3$-Lösung einen galvanotechnisch brauchbaren Niederschlag zu gewinnen. Die Kristallgrösse des Niederschlages nimmt ab (d. h. das Metall wird glatter) mit wachsender Stromdichte, wachsender Rührung an der Kathode und durch Gegenwart von HNO_3 (letzteres aber wenig). Anwesenheit von organischen Kolloïden bewirkt, dass das Silber amorph ausfällt. (Bancroft, Cornell University.)

Diskussion. Carhart: Die Vorgänge an der Anode sind einer genaueren Prüfung wert, als man sie gewöhnlich findet. Hulett fand z. B., dass Rotation der Anode die pro Coulomb ausgefällte *Ag*-Menge erhöht; möglich, dass das Rühren die Entstehung derjenigen Anodenprodukte verhindert, die auf die *Ag*-Abscheidung vermindernd wirken. — Sadtler fragt, ob Versuche mit $AgNO_2$ gemacht seien. — Th. W. Richards antwortet, dass Nitrit nicht löslich genug ist, auch sich leichter spontan zersetzt, deshalb weniger geeignet ist als $AgNO_3$. — Kern zeigt ein Stück Silber von vorzüglicher Beschaffenheit, das aus einer Silbermethylsulfat-Lösung ($AgCH_3SO_4$) mit 6% *Ag* und 15% CH_3SO_4 elektrisch gewonnen wurde, mit 2,2 Amp/qdm und 0,35 bis 0,45 Volt; durch ein organisches Reagenz (das Redner nicht näher bezeichnet) lässt sich der Niederschlag noch verbessern. Die Anode entstammt dem Anodenschlamm von der *Cu*-Raffination. Glatte Niederschläge bekommt man auch aus einer Lösung von $AgBF_4$ oder $AgCH_3SO_4$, wenn man auf 12000 bis 15000 Teile des Elektrolyten einen Teil Gummiarabikum oder Gelatine zufügt; ist zuviel davon vorhanden, so wird der Niederschlag weniger glatt, bei 1 Teil auf 5000 wird er dunkel, bei grösserem Zusatz schwammig. Das geheime Reagenz, von dem oben die Rede war, kann man in ziemlich beliebigen Mengen nehmen, ohne dass die Abscheidung schwammig wird. Auch einen glatten *Bi*-Niederschlag erhällt man aus einer Wismutmethylsulfat-Lösung, ohne Zusatz eines organischen Hilfsstoffes, ferner lassen sich aus SbF_3-Lösungen glatte Antimonniederschläge gewinnen (vergl. darüber Electroch. and Metall. Ind. **1905**, 145).

Einige Versuche zur Metallfällung auf Aluminium.

Alexander Lodyguine.

Verf. hatte vor, Akkumulatorplatten zu fabrizieren mit sehr grosser Oberfläche und sehr dünner aktiver Schicht. Blei ist wegen seines grossen spezifischen Gewichtes nicht geeignet und er versuchte deshalb Aluminium mit einem Ueberzug von Antimon oder Antimonblei zu versehen. Die Vorversuche zeigten zunächst, dass die üblichen Reinigungsmethoden für die Metalloberfläche nicht genügen. Sowie sich eine Spur irgend einer Aluminiumverbindung auf der Oberfläche bildet, haftet der Niederschlag nicht mehr. Die bekannten Vorschriften gaben teils schlechte, teils unsichere Resultate. Verf. bedeckte die Aluminiumplatte zunächst mit einer dünnen *Cu*-Schicht und schlug auf dieser dann das *Sb* nieder. Die Ueberzüge vertragen Biegen und Erhitzen gut. Für die Verkupferung wurde eine Anode aus reinem *Cu* und als Elektrolyt reines Wasser mit wenigen Tropfen H_2SO_4 benutzt. Es bildet sich sehr bald die der H_2SO_4 äquivalente Menge $CuSO_4$, aber der Niederschlag entsteht sehr langsam. Vorher wird die Platte sehr gut abgerieben, getrocknet und in einer schwachen HCl-Lösung, dann in Wasser, dann in einer schwachen $NaOH$-Lösung und dann wieder in Wasser gebürstet. Nachdem $^1/_2$ Stunde lang elektrolysiert ist, wird die Platte auf gleiche Weise wieder behandelt und das wird mehrere Male wiederholt, bis sich ein zwar dünner, aber lückenloser und festhaftender *Cu*-Niederschlag gebildet hat. Nunmehr wird die Platte wie eine gewöhnliche *Cu*-Platte weiter verkupfert. Zur Antimonabscheidung versuchte Verf. die elektrometallurgische Vorschrift von Borchers und die elektroanalytische Vorschrift von Smith, beide gaben aber schwammige Niederschläge. Verf. benutzte eine konzentrierte Lösung von Na_2S mit einem Ueberschuss von festem Salz. Stücke von SbS_3 wurden in eine poröse Zelle von länglicher Form rund um eine Kohlenelektrode eingelegt. Die Zelle wurde mit dem Elektrolyten gefüllt und in ein Glasgefäss mit dem gleichen Elektrolyten gestellt. Zwei verkupferte *Al*-Platten dienten als Kathoden. Das *Sb* haftet fest, hat eine feine Struktur und lässt sich polieren. Man kann so lange elektrolysieren, bis das Na_2S beginnt in Polysulfid überzugehen.

Die beste Stromdichte für die *Cu*-Abscheidung auf Aluminium ist 0,00016 Amp/qdm und die gleiche Stromdichte gibt gute Resultate für die *Sb*-Abscheidung auf *Cu*. Die Spannung beträgt für die *Cu*-Abscheidung 0,5 Volt, für die *Sb*-Abscheidung 1 bis 1,5 Volt. Man erhält pro Ampèrestunde 0,833 g *Sb*, während nach Gore die theoretische Ausbeute 1,49 ist. Um eine Tonne reines *Sb* auszuscheiden, braucht man demnach 1100 bis 1600 Kilowattstunden, was bei einem Preis von 60 Mk. pro Kilowatt 9 bis 13 Mk. Stromkosten für die Tonne *Sb* ausmacht.

Einige Resultate bei Versuchen über die Reduktion von titanhaltigen Erzen.

Alexander Lodyguine.

Die titanhaltigen Eisenerze sind in der Eisenindustrie heutzutage recht unbeliebt und ein Eisenhüttenmann scheut sich, wie Verf. sich ausdrückt, diese Erze selbst mit der Zange anzufassen. Die Erze schmelzen zu schwer für die heutigen Ofentypen, und man müsste für ihre Verarbeitung die alten bewährten Methoden verlassen. Es dürfte aber nicht lange dauern, dass die Eisenhüttenleute doch in den sauren Apfel beissen müssen, zumal in Amerika, wo ganz ausserordentlich grosse titanhaltige Eisenerzlager mit 40 bis 80% Eisenoxyd und 5 bis 25% Titanoxyd sind. Verf. hat sich deshalb bemüht, solche Erze zu verarbeiten. Er zählt die hauptsächlichsten amerikanischen Fundstellen für Titaneisenerze auf. Die Einzelheiten seiner Versuche beschreibt er nicht, weil er sie zum Patent anmelden will. Die Resultate sind aber an sich interessant genug. Er benutzte für seine Versuche ein kanadisches Eisenerz von folgender Zusammensetzung:

Fe	50,30%,
SiO_2	4,26%,
S	0,35%,
P	0,06%,
TiO_2	16,42%,
Mn	0,18%,
Al_2O_3	2,34%,
CaO	1,26%,
MgO	Spuren,
Feuchtigkeit . . .	0,30%.

Die Versuche wurden mit einem kleinen Ofen eigener Konstruktion mit einer Kapazität von 2 kg pro Charge gemacht. Hieraus erhielt Verf. 840 g Metall, was, da der Eisengehalt des Erzes 1,006 kg beträgt und der Titangehalt 197 g, einen Eisenverlust von 16,5 % und einen Gesamtmetallverlust von 30 % ausmacht. Folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung dreier durch verschiedene Methoden aus demselben Erz gewonnener Reguli.

	I	II	III
		in Prozenten	
Gesamteisen, *Fe* . . .	97,57	84,70	80,34
Silicium, *Si* . . .	0,40	0,40	1,40
Schwefel, *S* . . .	—	0,60	0,20
Phosphor, *P* . . .	—	0,08	0,09
Titan, *Ti* . . .	Spuren	13,79	17,22
Aluminium, *Al* . . .	„	—	—
Calcium, *Ca* . . .	0,33	—	—
Kohlenstoff, *C* . . .	etwas	—	—
Gesamtmetall	97,57	98,49	97,56

Der erste Versuch war mit der Absicht gemacht, *Ti*-freies Eisen zu gewinnen, die anderen beiden, um Ferrotitan zu erhalten.

Die Schlacke enthielt 22,46 % *Fe*, 14,77 % SiO_2, 14,55 % Al_2O_3, 8,27 % CaO und 17,07 % TiO_2. Aus dieser Schlacke lässt sich leicht Ferrotitan gewinnen. An Energie wurden 11250 Watt gebraucht. Die Operation dauerte 8 Minuten, wovon 5 Minuten auf das Anheizen kommen, die sich beim Dauerbetrieb natürlich verringern lassen. Für 840 g Eisen oder Ferrotitan braucht man demnach 1,5 Kilowattstunden, für die Tonne Stahl oder Ferrotitan also 1570 Kilowattstunden. Verf. stellt eine gesamte Kostenrechnung auf, wobei er für die Tonne Erz 1 Dollar rechnet und 60 Mk. für das Kilowattjahr. Er kommt auf 67 Mk. pro Tonne Stahl, davon gehen 31 Mk. für verkäufliche Nebenprodukte ab, so dass die Gesamtsumme 36 Mk. ist. Dieser hohe Wert der Nebenprodukte ist der wesentlichste Vorteil. Zu demselben gehört Ferrotitan, welches bei kleinem Titangehalt ein vorzügliches Material für Eisenbahnachsen ist. Enthält es mehr Titan, so ist es so hart, dass man sogar Glas damit schneiden kann. Titankarbid ist ein zweites wertvolles Nebenprodukt. Es ist härter als Carborundum und übertrifft dieses als Schleifmaterial. Auch lässt es sich in grossen Mengen für die Eisen- und Stahlmetallurgie verwenden. Die Titanfarben und -Beizen haben ebenfalls grossen Wert. Schliesslich kann Titansilicid, Titanborid und Titannitrid wegen der grossen Härte als Poliermaterial, selbst für Diamant, benutzt werden. — Der Bericht der kanadischen Kommissionen zur Prüfung der europäischen elektrischen Eisenanlagen gibt für elektrisch geschmolzenes Eisen einen Kostenaufwand von 50 Mk. und für Hochofeneisen einen solchen von 46,50 Mk. an. Nun muss man aber dieses Eisen noch umschmelzen, um Stahl daraus zu gewinnen, so dass die Kosten sich zwischen 64 und 70 Mk. bewegen. Im Durchschnitt kommt man auf 67 Mk., während des Verf. Methode im Durchschnitt auf 67,30 Mk. kommt, abgesehen von den Nebenprodukten.

Diskussion. J. W. Richards macht einige Bemerkungen zu den beiden Vorträgen, ohne aber etwas Neues zu sagen. — Rossi macht einige Angaben über seine eigenen Versuche. Er hat 50 Tonnen von solchem Erz verarbeitet mit genügend Kohle zur Eisenreduktion, aber ungenügend zur Reduktion der Titansäure und hat mit einem mässigen Strom Eisen gewonnen, wie man es gewöhnlich im Hochofen mit nicht mehr als 0,02 bis 0,03 % Titan bekommt. Mit besonderen Stromstärken hat er auch Eisentitan mit 10 bis 80 % Titan mit oder ohne Kohlenstoff gewonnen, je nachdem er Kohle oder Aluminium als Reduktionsmittel benutzte. Er bestätigt die Angaben von Lodyguine über die reichen Titanerzlager in Amerika, wo noch Millionen von Tonnen Erz mit etwa 60 % *Fe* und 15 % TiO_2 ungeritzt liegen. Durch geeignete Zuschläge erhält man die Titansäure ebenso in die Schlacke, wie im Hochofen die Kieselsäure und erhält so ein Titansilikat der Erdalkalimetalle. Rossi erhielt Schlacken mit 37 % TiO_2 und 15 % SiO_2, welche sehr gut fliessen. Die Versuche wurden ganz nach Art der Hochofen-Eisengewinnung gemacht. Bei seinen Versuchen über die elektrische Darstellung von geschmolzenem Eisen brauchte er für etwa 1000 kg Eisen 200 Pferdekrafttage. Man kommt aber auch mit 185 Pferdekrafttagen aus.

Das rotierende Diaphragma.

Von Wilder D. Bancroft.

Elektrolysiert man $CuSO_4$ mit *Cu*-Elektroden, so erhält man mit steigender Spannung eine geradlinige Stromkurve, die vom Ausgangspunkt 0 Volt ausgeht, und deren Neigungswinkel das Maass für den Widerstand der Lösung ist. Setzt man da hinein ein poröses Diaphragma aus nicht leitendem Material, so erhöht sich nur der Widerstand, die Stromkurve wird weniger steil. Setzt man dazwischen ein poröses Diaphragma von *Cu*, so wird die Stromkurve steiler, d. h. der Widerstand kleiner, und *Cu* löst sich auf an der der Kathode zugewandten Seite, schlägt sich an der anderen Seite nieder. Setzt man ein Kohlendiaphragma ein von besserer spezifischer Leitfähigkeit als die Flüssigkeit, so verhält es sich bei niederen Stromstärken wie ein nicht leitendes Diaphragma (vergl. Danneel, Z. f. Elektroch. **9**, 256). Bei höheren Stromstärken dagegen scheidet sich an der einen Seite *Cu*, an der anderen O_2 aus. Verf. bespricht diese Fälle eingehender. Lässt man nun das Kohlendiaphragma bei hohen Stromdichten sich fortwährend umdrehen, so scheidet sich auf der zur Anode hin gerichteten, d. h. kathodischen Seite des Diaphragmas *Cu* ab, wird aber nach der Umdrehung auf der nunmehr anodisch gewordenen Seite wieder aufgelöst, wohingegen sich auf der anderen Seite jetzt *Cu* abscheidet, und so fort. Bringt man also zwischen die Elektroden einen rotierenden Kohlenstab, so transportiert die Rotation sozusagen das *Cu* mechanisch, und man hat somit eine Wegersparnis für die Ionen und bedarf eines geringeren Kraftaufwandes, da ein Teil der zur Ueberwindung des Widerstandes nötigen Kraft von der Rotation ersetzt wird. Umgekehrt müsste die Elektrolyse Rotation hervorrufen, was selbstverständlich der Fall ist, wenn die Rotation um eine horizontale Achse geht und das *Cu* oben abgeschieden und unten aufgelöst wird. Selbstverständlich muss auch nach dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung eine Rotation des *Cu*-Stabes um die senkrechte Achse möglich sein. Verf. beschreibt hierüber keine Versuche. Er gibt Tabellen, welche zeigen, wie die verschiedenen Diaphragmenarten auf die Stromspannungskurve wirken. (Cornell University.)

Ueber die Lösungswärme von Aluminiumbromid in Aethylbromid.

Von Harrison E. Patten.

Verf. hat früher die Zersetzungsspannung des $AlBr_3$ in Aethylbromid zu 2,3 Volt gefunden, merkwürdigerweise in Uebereinstimmung mit der Potentialdifferenz zwischen *Al* und *Pt* in gleicher Lösung (2,235 Volt), wiewohl doch die elektrolysierte *Pt*-Elektrode mit *Br*, die frische mit O_2 beladen ist. Aus thermischen Daten ergibt sich die Zersetzungsspannung des $AlBr_3$ in wässeriger Lösung zu 2,997; die Bildungswärme des anhydrischen $AlBr_3$ ist 119700 cal gleich 1,748 Volt. (Die Lösungswärme in Wasser ist 85300 cal entsprechend 1,249 Volt.) Zieht man 1,748 Volt von 2,3 ab, so erhält man für die Lösungswärme in Aethylbromid 0,552 Volt. Verf. versuchte, chemisch diesen Wert zu bestätigen, weil vielleicht dem irregulären Ver-

halten in Bezug auf Leitfähigkeit solches in Bezug auf Lösungswärme parallel gehe. Das war nun nicht der Fall, sondern die Kurve der Lösungswärme als Funktion der Verdünnung ist derjenigen von H_2SO_4 in Wasser äusserst ähnlich; die molekulare Lösungswärme sinkt mit wachsender Konzentration von 0 bis 2% $AlBr_3$ stark, aber verzögert, dann geradlinig, aber langsamer. Folgendes sind die Zahlen für die Verdünnungswärme H pro Mol und für die daraus berechneten Volts nach der Gleichung:

$$\pi = \frac{4{,}24\,H}{3 \times 96\,540}$$

ccm/Mol =	383	438	664	1 793	8 640	12 732
H =	6077	7397	11 540	17 750	20 534	23 097
π =	0,088	0,108	0,169	0,260	0,301	0,399

Extrapoliert man nach unendlicher Verdünnung, so erhält man etwa 0,42 Volt, d. h. 0,13 Volt weniger, als aus den Potentialmessungen. Immerhin ergibt sich, dass auch in diesen nicht wässerigen Lösungen die Thomsonsche Regel annähernd richtige Werte gibt. Verf. hat auch die Einzelpotentiale gemessen und fand für Al in wässeriger $AlBr_3$-Lösung + 1,46 Volt und für Br in derselben Lösung — 1,53 Volt, während dieselben Werte in der Aethylbromidlösung + 1,10 und — 1,20 sind. Verf. zieht den Schluss daraus, dass die Verdünnungswärme nahezu zu gleichen Teilen auf den Anoden- und Kathodenvorgang sich verteilt. (?) (Kahlenberg, University of Wisconsin.)

Diskussion. Th W. Richards bemängelt, dass Patten statt der Thomsonschen Regel nicht die Helmholtzsche Gleichung benutzt hat, auch scheint ihm die Arbeit nicht abgeschlossen zu sein. Patten erwidert, dass er selbst doch auch nur die rohe Uebereinstimmung gemäss der Thomsonschen Regel betont habe; wendet man die Thomsonsche Regel an, so ergibt sich aus dem Unterschied von 0,13 Volt zwischen der Gesamtenergie und der freien Energie ein Temperaturkoëffizient von $\frac{0{,}13}{293^0} = +0{,}000443$ Volt pro Grad.

Die Unabhängigkeit der Atomgewichte und der elektrochemischen Aequivalente.

Von Arvid Reuterdahl.

Verf. zeichnet eine Kurve für die Abhängigkeit zwischen Atomgewicht und elektrischem Aequivalent, die natürlich geradlinig ausfällt. Er hält die Figur aber nicht für kompliziert genug, sondern stellt ihr zur Seite eine Kurve zwischen Ampèrestunden pro Gramm und Atomgewicht in Polarkoordinaten. Hieran schliesst er eingehende Berechnungen.

Ref. schliesst sich dem in der **Diskussion** von Franklin ausgesprochenen Satze an, „dass es ihm etwas zweifelhaft scheint, ob der Vortrag als ein präziser Beitrag zu der theoretischen Elektrochemie irgend einen Wert hat".

Bemerkung über den Gebrauch von Hochofengasen zur elektrischen Schmelzung von Eisen.

Von Auguste Rossi.

Verf. berechnet annähernd die Pferdekräfte, die in Form von Kohlenoxydgemisch bei den Hochofenverfahren verloren gehen. Der Berechnung liegen amerikanische Verhältnisse zu Grunde. Er zeigt, dass eine Benutzung der Hochofengase zur elektrischen Stahldarstellung ganz erhebliche Ersparnisse bringen würde. Die Berechnungen lassen sich im Auszuge schwer wiedergeben. An der **Diskussion** beteiligten sich Taylor, Dow, Rossi, Blackmore, Sperry, J. W. Richards.

Die elektrostatische Behandlung von Erzen.

Von Lucien J. Blake.

Den Inhalt dieses Vortrages haben wir bereits nach einer anderen Quelle in Z. f. Elektroch. **12**, 103, wiedergegeben. Die **Diskussion** enthält einige weniger wichtige Fragen.

Experimente über die Reduktion verschiedener Bleioxyde durch den elektrischen Strom.

Von A. Lodyguine.

Verf. hat die Aufbereitung von Abfällen alter Akkumulatoren versucht. Folgende Mischung: 200 g PbO_2, 100 g $NaCl$, 131 g H_2SO_4, etwa 169 g H_2O, wurde in ein rechteckiges Glasgefäss gebracht, welches unten eine Bleiplatte enthielt. Die festen Stoffe setzten sich ab, und in die sich oben ansammelnde Flüssigkeit der Mischung wurde eine Bleikathode gehängt. Das Gefäss war oben abgedacht und mit einem Chlorabzug versehen. Sofort nach Stromschluss entwickelte sich reichlich Chlor und $PbCl_2$ bildete sich in der festen Mischung, nach einer gewissen Zeit (abhängig von der Stromdichte) auch $PbSO_4$. Nach einer weiteren Zeit entstand Bleiglätte und schliesslich hatte sich die feste Lage in mehrere Lagen geteilt, wie Fig. 103 zeigt. Nach längerer Elektrolyse gelangte Verf. zu schwammigem Blei. Die Kostenrechnung stellt sich folgendermassen bei einem Versuch mit 1 qdm Elektrodenfläche:

Fig. 103.

A	V	W	Gramm Pb	Zeit	Gramm Pb pro Amp.-Std.	Watt-Std.
10	4,35	43,5	172,5	11,5	1,5	0,345
6	3,20	19,2	138	14	1,64	0,514
4	2,70	10,8	138	18,5	1,87	0,691
2	2,07	4,14	69	15,5	2,25	1,075
1	1,71	1,71	46	18,5	2,50	1,454
0,5	1,55	0,775	46	33,5	2,75	1,77
0,2	1,45	0,290	23	38	3,00	2,10

A ist die Stromdichte, V die Spannung, W die Watts, Gramm Pb die Menge des zersetzten Bleies. Die letzten beiden Spalten enthalten Gramm Blei pro Ampère- und pro Wattstunde. Man erhält also bei sehr kleiner Stromdichte etw 73% Stromausbeute, da das elektrochemische Aequivalent des Pb 3,86 pro Ampèrestunde ist. Mit einem Preis von 60 Mk. pro Kilowattjahr betragen die Stromkosten pro Tonne reines Blei etwa 3,50 Mk.

Kolloïde.

Von W. R. Whitney.

Verf. gibt eine Uebersicht über das, was wir über Kolloïde wissen. Er präzisiert den Unterschied zwischen Lösungen und Kolloïden damit, dass erstere merkliche und mit der Theorie übereinstimmende osmotische Drucke geben, letztere jedoch nicht; er gibt noch weitere Unterscheidungsmerkmale für Kolloïde und Lösungen, zählt die verschiedenen Methoden auf, Kolloïde zu gewinnen und bespricht ihre Fällung mittels Elektrolyten. In der **Diskussion** hebt er auf Anfrage hervor, dass die fällenden Kolloïde stets diejenigen Elektrolyte mit sich reissen, die zu ihrer Fällung Anlass gegeben haben, d. h. die durch negative Ionen fällbaren Kolloïde lassen eine basische, die mit positiven Ionen fällbaren eine saure Lösung zurück. Die

lebhafte Diskussion beschäftigte sich mit Einzelheiten. Insbesondere ist eine Auffassung von Interesse, nach welcher die Deltabildung an beiden Flüssen darauf zurückzuführen sei, dass die in dem Flusswasser gelösten Kolloïde ausgefällt werden, sowie das Wasser mit dem an Elektrolyten reichen Meerwasser in Berührung kommt. Ob die Temperatur an sich eine koagulierende Wirkung ausübt, ist nach Ansicht Whitneys zweifelhaft, die Temperatur hat aber anscheinend einen enormen Einfluss auf die Wirkung der Elektrolyte.

Ein elektrolytischer Stromschlüssel.

Von William Smith Horry.

Bekanntlich ist bei Starkstromkreisen, die reich an Selbstinduktion sind, der Eröffnungsfunke oft vernichtend für die Isolierung und ausserdem auch nicht ungefährlich. Verf. schlägt vor, in den Stromkreis eine Aluminiumzelle einzubauen, welche von einer Spannung, wie sie gewöhnlich in dem Stromkreis herrscht, noch nicht, dagegen von höheren Spannungen, wie sie durch die Stromöffnung entstehen, durchgeschlagen wird. Verf. beschreibt zwei Anordnungen zur Anbringung einer solchen Zelle. In der einen muss vorher durch einen Stromschlüssel die Aluminiumzelle eingeschaltet werden, in der anderen geschieht dies selbsttätig. Er versuchte zwei Aluminiumzellen mit 120, resp. 240 qcm Elektrodengrösse. Bei einem Stromkreis von 100 Volt und 3 Amp. erhöht die Stromöffnung ohne Einschaltung der Zelle die Spannung auf 350 Volt, während, wenn die kleine Zelle eingeschaltet war, die Unterbrechungsspannung nur 250, mit der grossen Zelle nur 150 Volt betrug.

Darstellung von Silicium im elektrischen Ofen.

Von F. J. Tone.

Die Reaktion zwischen SiO_2 und Kohlenstoff im elektrischen Ofen führt, je nach den Versuchsbedingungen, zu sehr verschiedenen Resultaten. Man kann damit kristallinisches und amorphes *Si*, amorphes und kristallisiertes Carborund, Siloxikon und Graphit erhalten. Was man erhält, hängt von der Wärmeverteilung, in gewissem Grade auch von der Verteilung der beiden Stoffe *Si* und *C* in der Charge und auch von der Innigkeit der Mischung ab. Erwärmt man die Mischung auf eine Temperatur, bei der die Reduktion des SiO_2 beginnt, so werden *Si-O-C*-Verbindungen erzeugt, von denen das Siloxikon und das amorphe Carborundum typische Beispiele sind. Besteht die Mischung aus 1 Aequivalent SiO_2 und 2 *C*, und wird die Temperatur so erhöht, dass die Kieselsäure vollkommen reduziert wird, so ist unter besonderen Bedingungen *Si* zu erhalten. Benutzt man dagegen 1 Aequivalent SiO_2 und 3 *C* und wählt noch höhere Temperatur, so erhält man kristallisiertes Carborundum. Bei noch höherer Temperatur dissociiert das Carborund, das *Si* beginnt zu verdampfen und die Kohle bleibt als sehr reiner und weicher Graphit zurück. An der Luft verbrennt das verdampfende *Si* natürlich zu SiO_2. Manchmal kondensiert es sich aber zu einem braunen, glasartigen Produkt mit einer erheblichen Menge amorphen Siliciums. Alle diese reinen Produkte erfordern genaue Temperaturkontrolle und sorgfältige Verteilung der Wärme. Besonders die Bildung von *Si* hat ziemlich grosse technische Schwierigkeiten. *Si* gehört zu den Stoffen, bei denen die Temperaturpunkte der Reduktion und der Verflüchtigung sich sehr nahe liegen. Diese Schwierigkeit vermeidet man dadurch, dass man eine Ofentype wählt, in der der aus Kohle gebildete Widerstandskörper senkrecht durch die Charge geht und eine grosse strahlende Oberfläche hat. Mit einem Lichtbogenofen lässt es sich nicht erreichen. Man darf keinesfalls die geeignete Temperatur wesentlich überschreiten, und das Produkt muss so schnell als möglich aus der Reduktionszone entfernt werden. Der Ofen des Verf. besteht aus einer vertikalen, cylindrischen Kammer aus feuerfestem Stein und ist oben offen. Die Charge besteht aus 99,5 prozentigem SiO_2 in Form von Sand und fein pulverisierter Kokskohle. Die Mischung enthält 60 Teile SiO_2 und 24 Teile Kohle, entsprechend der Gleichung:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO.$$

Die Mischung muss sehr innig sein, damit nicht an einer Stelle überschüssige Kohle, an anderer Stelle überschüssiges SiO_2 ist, wodurch Carborundum, bezw. Siloxikum entstehen würde. Mitten durch die Kammer geht ein senkrechter Kohlenwiderstand mit möglichst grosser Oberfläche. Infolgedessen geht die Charge infolge ihrer Schwere langsam an dem erhitzten Widerstand herunter. Zuerst bilden sich verschiedene Verbindungen, aber in dem Maasse, wie die Charge nach unten fortschreitet, entstehen immer mehr *Si*-Kügelchen, welche mehr und mehr zusammenfliessen und schliesslich durch die Charge hindurch nach unten abfliessen, wo sie gesammelt werden. Das so gewonnene *Si* ist kristallinisch, sehr dicht und von dunklem Silberglanz. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1430°. Eine Temperatur von etwa 1300° erzeugt noch keine Oxydation an der Luft, aber bei tieferen Temperaturen findet die Oxydation leicht statt. Der spezifische elektrische Widerstand des *Si* ist sehr hoch und hat einen hohen Temperaturkoëffizienten. Das kommerzielle Produkt enthält etwa 95,3% *Si*, 1,06% *Fe*, 1,61% *Al*, 2,1% *C* und 0,3% *CaO*. Die beiden Verunreinigungen *Al* und *Fe* lassen sich durch Wahl reiner Ausgangsprodukte leicht vermeiden. Verfasser bespricht die Anwendbarkeit in der Stahlfabrikation. Interessant ist, dass sich das Metall anstatt des *Al* bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren benutzen lässt. 28 g *Si* geben mit Eisenoxyd 219000 cal, 54 g Al_2O_3 dagegen nur 389000 cal. Pro Gramm gibt *Si* also etwas mehr, aber der Hauptvorteil ist, dass es sich viel leichter pulverisieren lässt als Aluminium. Als Anode bei der Alkalielektrolyse ist *Si* unbrauchbar, denn es wird schnell zu gelatinösem H_2SiO_3 oxydiert. Als Widerstandsmaterial dürfte es wegen seines hohen Widerstandes und auch seiner Beständigkeit gegen hohe Temperaturen gut geeignet sei. Mischungen von *Si*-Pulver und starken Oxydationsmitteln geben gute Explosionsstoffe.

Der bei der Verdampfung des *Si* und der Verbrennung an der Luft entstandene glasartige, braune Stoff enthält 27% *Si*, 66% SiO_2 und 5% *C*, sowie etwas *Fe*, *Al* und *Ca*. Der Stoff leitet nicht, scheint aber nicht etwa das viel gesuchte Oxyd *SiO* zu sein.

Die Mikrostruktur von Silicium und Siliciumlegierungen.

Von A. B. Albro.

Verf. teilte eine grosse Zahl von Photographieen von Dünnschliffen des Siliciums, Kupfersiliciums, Ferrosiliciums u. s. w. mit.

Der Quecksilberbogen.

Von E. Weintraub.

Der Vortrag beschäftigt sich mit der Quecksilberlampe, ist aber fast ausschliesslich physikalischen Inhalts.

Lichtbögen.

Von W. R. Whitney.

Ein zusammenfassender Vortrag, der sich hauptsächlich mit der Theorie der Gasionen im elektrischen Lichtbogen befasst.

Die elektrolytische Fällung von Nickel auf Nickel.

Von Ralph Snowdon.

Will man auf einem älteren Nickelniederschlag neues Nickel niederschlagen, so bemerkt man meist

schlechtes Haften, und der neue Niederschlag rollt sich in bekannter Weise ab. Die Ursache ist nach Bancroft, dass es unmöglich ist, auf mechanischem Wege die zu vernickelnde Oberfläche genügend zu reinigen, dass vielmehr stets eine Oxydhaut zurückbleibt, d. h., dass das *Ni* passiv ist. Taucht man dagegen das *Ni* vorher in ein Reduktionsmittel oder polarisiert es kathodisch, wäscht es schnell und bringt es dann in das *Ni*-Bad, so erhält man vorzüglich haftende Niederschläge. Verf. brachte die *Ni*-Elektrode in 3 n. *HCl*-Lösung und polarisierte etwa 4 Minuten mit 8 Amp/qdm. Die Elektrode wurde dann schnell in Wasser getaucht und dann in eine Lösung von 80 g Nickelammoniumsulfat in 1 Liter Wasser gebracht. Mit 2 Amp/qdm, 3,8 Volt, 18^0 ergab sich ein vorzüglicher Niederschlag, der nicht abrollte. Zum Vergleich wurde eine vorher nicht polarisierte Elektrode auf gleiche Weise behandelt, und der Niederschlag rollte sich bereits nach wenigen Minuten auf.

Eine optische Methode zur Beobachtung der Diffusion im Elektrolyten.

Von Karl Hambuechen.

Verf. hat einen kleinen, rechtwinkligen Glastrog vor die Projektionslampe gebracht und mit $FeSO_4$ und zwei Eisenelektroden beschickt. Die sich bildenden Schichten verschiedener Konzentration sind dann deutlich auf dem projizierten Bilde infolge der verschiedenen Lichtbrechung als Linien sichtbar. Verf. gibt die Photographie eines solchen Bildes, auf der man sieht, dass sich die konzentrierte Lösung unten ansammelt.

Der elektrolytische Aluminiumkondensator.

Von Clarence Irving Zimmermann.

Der Inhalt dieser sehr beachtenswerten Durcharbeitung des für die Technik bedeutungsvollen Gleichrichters soll bei anderer Gelegenheit wiedergegeben werden.

Ein Normalelement kleiner Spannung.

Von Geo. A. Hulett.

Die von Jäger gefundene (Wied. Ann. **65**, 106 [1898]) und von Rijl bestätigte (Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 662 [1903]) Konstanz des Potentials des Kadmiumamalgams zwischen 5,3 bis 15% *Cd* bei 25^0 und zwischen 10,3 und 18% bei 50^0 benutzt Verf. zu einem Normalelement nach dem Schema:

Cd | $CdSO_4$-Lösung | $CdHg$ (5 bis 13%).

Die Elemente sind sehr leicht reproduzierbar, weil die darin enthaltenen Stoffe einfach sind. Man braucht nur $CdSO_4$ und $CdHg$; *Cd* wird elektrolytisch erzeugt, nachdem die Zelle aufgebaut ist. Ein 8 bis 10 mm weites Reagenzrohr enthält unten einen eingeschmolzenen *Pt*-Draht und 2 bis 3 cm darüber eine ebenfalls eingeschmolzene *Pt*-Spirale (Fig. 104). Man biegt die Spirale zur Seite und füllt unten 5 ccm 13prozentiges Amalgam ein, schmilzt dies und bedeckt es nach dem Erkalten mit Kristallen von $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$ bis zur Höhe der Spirale, biegt die Spirale herunter und füllt noch einige Kristalle auf. Dann wird gesättigte $CdSO_4$-Lösung aufgegossen und das Rohr oben abgeschmolzen. Darauf elektrolysiert man mit etwa 0,001 Amp., die 2 mg *Cd* pro Stunde geben, bis sich auf der *Pt*-Spirale etwa 100 mg *Cd* abgeschieden haben. Die Menge des *Cd*-Amalgams berechnet man so, dass es dadurch etwa 12,5prozentig wird. An die beiden herausragenden *Pt*-Drähte lötet man zwei Kupferdrähte und steckt das Ganze in ein stärkeres Glasrohr, wie Fig. 105 zeigt. Ein Aufguss von Kerosin sorgt für gute Isolierung. Verf. gibt die EMK der Zelle zu 0,05175 intern. Volt (Clark

Fig. 104. Fig. 105.

bei 15^0 = 1,4340 angenommen) bei 20^0 mit einem linearen Temperaturkoëffizienten von —0,000244 pro Grad an. Der Temperaturkoëffizient wirkt weniger störend, weil die Zelle Temperaturschwankungen sehr schnell folgt. Die EMK ist, entsprechend der Nernstschen Potentialformel unabhängig davon, ob das Element Kristalle $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$ enthält oder eine beliebig konzentrierte Lösung. Der Widerstand ist klein. Das Element polarisiert sich leicht, so dass es nur zur Nullmethode verwendbar ist. Verf. hat $Cd(OH)_2$ hinzugefügt, auch die Zelle mit N_2, resp. H_2 gefüllt, aber eine Aenderung dadurch nur dann erhalten, wie er angibt, wenn der *Cd*-Niederschlag auf der Spirale zu gering war. Er gibt eine Beobachtungstabelle von sechs Zellen während eines Jahres. Im ersten Augenblick nach der Ladung sind die Zellen nicht brauchbar, die EMK ist zu hoch. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 22. März 1906:

12i. B. 35809. Verfahren zur Herstellung von Alkalinitriten aus den entsprechenden Nitraten. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 26. 11. 03.

12i. C. 13987. Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 7. 10. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 20. 2. 05. anerkannt.)

12i. St. 9288. Apparat zur Darstellung zur Darstellung von Bisulfitlauge. G. A. Stebbins, Watertown, V. St. A. 3. 1. 05.

12n. F. 19685. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Zinnoxyd. H. Foersterling, Perth Amboy, V. St. A. 10. 1. 05.

12n. Sch. 22326. Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Grossbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse. H. Schweikert, Bonn. 7. 7. 04.

12o. F. 20408. Verfahren zur Darstellung von Tannin-Zimmtsäureverbindungen. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 12. 7. 05.

22q. K. 28842. Verfahren zur Ueberführung der 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 28. 1. 05.

12q. K. 30227. Verfahren zur Ueberführung von o-Diazooxynaphtalinsulfosäuren in höher sulfierte Produkte; Zus. z. Anm. K. 28842. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 13. 5. 05.

12q. B. 39803. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20. 4. 05.

38h. W. 23098. Verfahren zum Durchtränken poröser Stoffe mittels Durchleitens eines elektrischen Stromes durch die in die Tränkungsflüssigkeit zum Teil eintauchende poröse Masse. J. H. West, Chelsea, Engl.; 6. 12. 04.

40c. T. 9288. Verfahren zur Gewinnung von Elementen, wie Silicium, Aluminium, deren Reduktionstemperatur der Verflüchtigungstemperatur nahekommt. F. J. Tone, Niagara Falls, N. Y. 7. 11. 03.

Vom 26. März 1906:

12i. H. 30918. Verfahren zur Abscheidung reiner Vanadinsäure aus unreinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen. H. L. Herrenschmidt, Genest (Mayenne). 11. 7. 03.

12l. C. 13240. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch Umsetzung von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat. E. Crudo, Rom. 17. 12. 04.

12m. G. 20513. Verfahren zur nassen Aufschliessung von schwer aufschliessbaren Silikaten. W. Taylor Gibbs, Buckingham, V. St. A. 31. 10. 04. Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 30. 10. 03 anerkannt.

12o. F. 17660. Verfahren zur Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe; Zus. z. Pat. 158609. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 3. 6. 03.

12o. K. 26917. Verfahren zur Darstellung von Formiaten; Zus. z. Anm. K. 25441. Rudolph Koepp & Co., Oestrich i. Rheingau. 7. 3. 04.

21b. M. 26683. Einrichtung an elektrischen Selbstfahrern zur Erhaltung der Wirksamkeit der zum Betriebe dienenden Primärbatterie. P. Marical, Glos-sur-Risle, Frankr. 31. 12. 04.

21c. F. 20665. Flüssigkeitswiderstand. Felten & Guillaume-Lahmeyerwerke A.-G., Frankfurt a. M. 18. 9. 05.

21h. K. 30675. Selbsttätige, unter dem Einfluss der Ofenhitze, mittels Schmelzsicherung wirkende Stromausschaltvorrichtung für elektrische Oefen und dergl. Klewe & Co., G. m. b. H., Dresden. 11. 11. 05.

48a. H. 34418. Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher keramischer Geschirre, namentlich Kochgeschirre, durch Einbrennen eines mit einem Flussmittel gemischten Leitmittels und Verstärken im galvanischen Bade. S. Heller und C. Baumgartel, Teplitz, Böhmen. 24. 10. 04.

BÜCHERSCHAU.

Meyers grosses Konversations-Lexikon. Ein Nachschlagewerk des allgemeinen Wissens. Sechste, gänzlich neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Mit mehr als 148000 Artikeln und Verweisungen auf über 18240 Seiten Text mit mehr als 11000 Abbildungen, Karten und Plänen im Text und auf über 1400 Illustrationstafeln (darunter etwa 190 Farbendrucktafeln und 300 selbständige Kartenbeilagen), sowie 130 Textbeilagen. 20 Bände in Halbleder gebunden zu je 10 Mk., in Prachtband zu je 12 Mk. Verlag des Bibliographischen Institutes, Leipzig und Wien.

Der vorliegende 12. Band enthält wieder eine grosse Anzahl technisch interessanter Artikel mit vorzüglichen Illustrationen: Laboratorium, Ladevorrichtung, Lager, Leuchtgas, Linsen, Lithographie, Lokomobilen, Lokomotiven, Luftelektrizität, Luftpumpen, Luftschiffahrt, Licht, Lichtelektrizität u. s. w. Die einzelnen Artikel sind nicht nur einwandsfrei, sondern zeichnen sich trotz ihrer knappen Form durch besondere Klarheit und Leichtverständlichkeit aus. Die Artikel, aus denen man sich über Vergessenes oder noch nicht Gekanntes schnell orientieren kann, sind natürlich für jedermann höchst wertvoll; aber auch die in das eigene Gebiet des Lesers schlagenden Artikel wird jeder Leser häufig mit grossem Nutzen gebrauchen können. H. D.

Elektrische und magnetische Messungen und Messinstrumente. Von **H. S Hallo** und **H. W. Land.** Verlag von Julius Springer, Berlin. 1906. Preis geb. 15 Mk.

Das vorliegende Buch kann ich ohne Einschränkung empfehlen; nicht nur dem Elektrotechniker, auch dem Physiker und Chemiker wird es gute Dienste tun. Es ist besonders erfreulich, dass der Studierende durch die zahlreichen Abbildungen z. B. von Galvanometern auch wirklich die verschiedenen Ausführungen desselben Prinzips kennen lernt. Ich kann den Verfassern nur recht geben, wenn sie das Fehlen derartiger Abbildungen als einen Mangel der bisherigen Bücher bezeichnen. Natürlich müssen die Figuren, wenn sie ihren Zweck erfüllen, dann auch wirklich zuverlässig sein. In dem vorliegenden Buche ist mir nur ein Versehen aufgefallen: die Figuren 31 und 32 sollen die Du Bois-Rubenssche Konstruktion des Thomsonschen Galvanometers darstellen; Fig. 32 stellt aber in Wirklichkeit (die zum Text gar nicht passende) Szymanskische Ausführungsform dieses Instrumentes dar, doch kommt es an dieser Stelle nicht gerade darauf an. Sonst kann ich das Buch, wie gesagt, nur loben.

Cl. Schaefer.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Basel. Als Ordinarius für Physik wurde a. o. Prof. Dr. A. Hagenbach-Aachen berufen.

Berlin (Technische Hochschule). Preisaufgabe der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde (eigene Ausarbeitung von Studierenden der Hochschule Berlin, zum 1. Mai 1907 einzuliefern): Es ist zu untersuchen, ob der eigentümliche Einfluss, welchen nach neueren Beobachtungen die Gegenwart

von Quecksilberverbindungen auf die Orientierung der Sulfogruppe bei der Sulfierung des Anthrachinons ausübt, sich bei anderen Reaktionen wieder findet, in welchen schwierig und nur mit rauchender Schwefelsäure sulfierbare Substanzen der Einwirkung dieses Reagens unterworfen werden.

Hannover. Der bisherige Dozent an der Technischen Hochschule Prof. Dr. Jul. Precht wurde zum o. Professor ernannt.

Kiel. Der bekannte Agrikulturchemiker Prof. Dr. A. Emmerling starb im Alter von 64 Jahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1906.

Die Hauptversammlung findet, wie bereits mitgeteilt, in den Tagen vom 20. bis 23. Mai in Dresden statt. Wir verweisen auf die in Heft 5, S. 96, und Heft 9, S. 172, mitgeteilte allgemeine Tagesordnung und teilen weiterhin mit, dass folgende Vorträge angemeldet sind:

I. Zusammenfassende Vorträge:

A) Ueber die Aktivierung des Stickstoffs.

1. Geheimrat Nernst-Berlin: Gleichgewicht und Bildungsgeschwindigkeit von Stickoxyd.
2. Professor Foerster-Dresden-Plauen: Ueber die bisherigen technischen Versuche der Stickstoffverbrennung. Mit Demonstrationen.
3. Dr. Brion-Dresden: Ueber ein neues Verfahren der Stickstoffverbrennung.
4. Professor Le Blanc-Karlsruhe: Die analytische Bestimmung von Stickoxyd in Luft.
5. Professor Klaudy-Wien: Die Frage der technischen Ueberführung nitroser Gase in Salpetersäure oder salpetersaure Salze.
6. Professor Frank-Charlottenburg: Die Stickstoffaktivierung durch Kalkstickstoff.

B.

7. Professor Lummer-Breslau: Ueber Strahlungsgesetze. Mit Demonstrationen.

C.

8. Geheimrat Will-Berlin: Technische Methoden der Sprengstoffprüfung.

D) Ueber Kolloïde.

9. Professor Lottermoser-Dresden: Das Verhalten der irreversiblen Hydrosole Elektrolyten gegenüber und damit zusammenhängende Fragen.
10. Dr. Zsigmondy-Jena: Ueber Teilchengrössen in Hydrosolen und über Schutzwirkung. Mit Demonstrationen.
11. Dr. Siedentopf-Jena: Ueber kolloïdale Alkalimetalle. Mit Demonstrationen.

II. Einzelvorträge:

12. Professor Abegg-Breslau: Die Selbstzersetzung der Nitrite und ein dabei auftretendes Gleichgewicht (nach Versuchen von Pick).
13. Professor Bodenstein-Leipzig: Fermentative Bildung und Verseifung von Estern.
14. Professor Bodenstein-Leipzig: Thema vorbehalten.
15. Professor Bredig-Heidelberg: Chemische Kinetik in konzentrierter Schwefelsäure (nach Versuchen mit Herrn Lichty).
16. Professor Bredig-Heidelberg: Ueber Katalyse im heterogenen System und ein neues Quecksilberoxyd (nach Versuchen mit den Herren Teletow, Spear, v. Antropoff und Marck).
17. Professor Coehn-Göttingen: Ueber Ammonium.
18. Professor Cohen-Utrecht: Physikalisch-chemische Untersuchungen über Silber und Gold.
19. Privatdozent Franz Fischer-Berlin: Ueber Bildungsweise des Ozons.
20. Professor Foerster-Dresden: Ueber die Bedeutung der Ueberspannung des Wasserstoffs für die Metallabscheidung.
21. Geheimrat Hempel-Dresden: Ueber die Bestimmung des Stickoxyduls.
22. Privatdozent Jordis-Erlangen: Weitere Forschungen über Silikate zugleich, ein Beitrag zur Kolloïdchemie..
23. Professor Luther-Leipzig: Ueber elektrolytische Kreisströme. Mit Demonstrationen.
24. Professor Luther-Leipzig: Räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen. Mit Demonstrationen.
25. Dr. Sackur-Breslau: Passivität und Katalyse.
26. Dr. Siedentopf-Jena: Ueber ein neues physico-chemisches Mikroskop. Mit Demonstrationen.
27. Dr. von Steinwehr-Charlottenburg: Ueber Normalelemente.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Ehrenmitglied Landolt, jetzt: Berlin W. 15, Kaiser-Allee 222.

Nr. 34. Marquart, jetzt: Cassel-Bettenhausen.
„ 518. Kempf, jetzt: Charlottenburg, Mommsen-Strasse 34.
Nr. 1071. Merriam, jetzt: 223 4th St., Marietta, Ohio.
„ 1106. Römer, jetzt: Münster i. W., Dammstrasse.
„ 1107. Brunner, jetzt: Berlin W. 62, Lutherstrasse 36.
„ 1114. Pohl, jetzt: Neubabelsberg, Centralstelle für wissenschaftl.-technische Untersuchungen.

Berichtigung.

In Heft 13, S. 256, Sp. 2, Zeile 3 v. u. muss es heissen: Nr. 831. Dr. F. Fraenckel, jetzt: Heidelberg, Weberstrasse 18.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 13. April 1906. Nr. 15. (S. 281—316.)

ZUR BESTIMMUNG ABSOLUTER POTENTIALDIFFERENZEN.

(Bemerkungen zu einigen Versuchen der Herren J. C. Blake, H. M. Goodwin und R. B. Sosman, Z. f. Elektroch. **12**, S. 192 f.).

Von *Jean Billitzer*.

Einige meiner Versuche zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen sind von den oben genannten Herren wiederholt worden, und es wurde in dieser Zeitschrift l. c. darüber berichtet. Da nun die Ergebnisse der genannten Herren zum Teil von den meinen abweichen und da ich glaube, Gründe für diese Nichtübereinstimmung namhaft machen zu können, möchte ich die Versuche kurz besprechen. Der Knappheit zuliebe sei es mir aber gestattet, nur einige wenige der von den genannten Herren ausgeführten Versuche herauszugreifen, ohne der Deutung Raum zu geben, dass ich die Resultate der hier nicht besprochenen Versuche für zuverlässiger halte.

Es ist zunächst zu bedauern, dass die Herren Goodwin und Sosman gerade die Methode überprüft haben, welche ich als die schlechteste bezeichnet habe, und dass sie zudem, wie schon aus der kurzen Beschreibung ihrer Versuche hervorgeht, dieselbe unter Versuchsbedingungen herangezogen haben, die völlig unzulässig erscheinen. So berichten sie, dass das Haften von Gasblasen am aufgehängten Drahte nicht zu verhindern gewesen wäre, und dass sie eine „endosmotische" Wanderung der Flüssigkeit durch das Mikroskop beobachtet haben (wahrscheinlich waren es Strömungen, welche die an den Elektroden aufsteigenden Gasblasen hervorriefen). Es ist in diesem Falle nicht zu verwundern, dass die Bewegung der aufgehängten Drähte dem reinen Zufalle überlassen bleiben musste, ferner folgt daraus, dass die Drähte zu dick waren, dass ihre Wirkung als Mittelleiter deswegen zu störend wurde, sowie dass die Leitfähigkeit der Lösungen zu gross gewählt wurde. Ueber die Dicke der Drähte findet sich in der mir vorliegenden Mitteilung keine Angabe; dass die Herren Kügelchen an die Drähte anschmolzen, weist darauf hin, dass sie zu dick waren (ich habe nach wenigen Vorversuchen nur die allerfeinsten Drähte verwendet, ohne sie irgendwie zu verdicken). Auch dass die Herren den „Umkehrpunkt" bei amalgamierten Drähten bei einem Potentiale gefunden haben, das vom Maximum der Oberflächenspannung nur um 0,086 Volt entfernt ist, zeigt an, dass der Quecksilberbelag ein viel zu dicker war, denn das ist das Resultat, das man erhält, wenn die Oberflächenspannung mitspielt und kapillarelektrische Bewegungen hervorruft (vergl. C. Christiansen, Drudes Ann. d. Phys. **12**, 1072). Im Gegensatze dazu finden dieselben Herren eine Umkehr mit Platindrähten in Formaldehydlösungen bei —0,04, resp. +0,06 Volt, also in einer Entfernung von 0,07 bis 0,17 Volt von meinem Umkehrpunkte[1]). Die Abweichung ist zu gross, scheint aber doch nicht widerlegend zu sein, zumal dieser Versuch der einzige von den Versuchen Goodwins und Sosmans, die zu meiner Kenntnis gelangten, ist, der einen direkten Vergleich mit meinen eigenen zulässt, denn hier war die Leitfähigkeit jedenfalls klein, also traten keine Flüssigkeitsströmungen, welche stören konnten, auf. Weiter spielt der Säuretiter der Lösungen in Alkoholwassergemischen (auch Autoxydationsprodukte), in Wasserstoffsuperoxydlösungen u. s. w. eine ganz entscheidende Rolle — wie das bei einer Sauerstoffkette nicht anders sein kann — die genannten Herren sahen darüber offenbar ganz hinweg, obwohl der Säuregehalt der verwendeten Reagentien sehr wechselnd ist, hingegen habe ich niemals eine Formaldehydlösung in der Hand gehabt, die säurefrei war.

Dieselbe Missachtung des Säuretiters der verwendeten Reagentien von seiten Herrn J. Blakes hat auch jedenfalls dort die Nichtübereinstimmung der Versuche mit den meinen verursacht. Ich habe beobachten können, dass gewöhnliche Gelatine fast stets sauer reagiert, Ansäuern veranlasst aber Sauerstoffelektroden, kathodische Konvektion anzunehmen. Herr Blake findet nun, dass Gelatinezusatz kathodische Konvektion herbeiführt! Also war seine Gelatine sauer, nicht genügend gereinigt und neutralisiert; die Bestimmung der Potentialdifferenz in solchen Fällen vor dem Zusatze der Gelatine vorzunehmen, heisst durch Zusatz der Gelatine eine ganz unkontrollierbare Differenz hineinbringen, die mit dieser Gelatine ausgeführten Versuche sind belanglos[2]). Bei dieser

1) Es ist bemerkenswert, dass die genannten Herren aus einer nicht besseren Uebereinstimmung mit dem Ostwaldschen Potential eine Bestätigung desselben hier eine Widerlegung des meinen deduzieren. Man könnte doch aus der Existenz zweier Nullpunkte, wenn beide gleich zuverlässig wären, höchstens an beider Richtigkeit zweifeln.

2) Auch andere wichtige Vorsichtsmaassregeln wurden nicht erfüllt, so standen die Elektroden in unmittelbarer Berührung mit dem Kolloïde u. a. m., auf

Gelegenheit möchte ich aber auch darauf hinweisen, dass ich auf Grund meiner letzten Versuche mit Gelatinelösungen (Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 148) im Gelatinezusatz immerhin eine Fehlerquelle sehen muss, wenn sie auch fast immer unter die Fehlergrenze fallen wird, weil Gelatine im Stromgefälle bedeutend langsamer wandert, als kolloïdale Metalle es tun. Hat doch Hardy überhaupt keine Wanderung beobachten können, während ich sie erst nach mehrstündigem Stromdurchgange durch quantitative Versuche feststellen konnte.

Ich verfüge leider zur Zeit nicht über die Hilfsmittel, um meine Versuche und diejenigen der genannten Herren wiederholen zu können, es erscheint mir dies aber auch überflüssig zu sein, denn bei den zahlreichen Versuchen, die ich selbst unter den mannigfachsten Versuchsbedingungen und auf verschiedenen Wegen angestellt habe mit der Wanderung kolloïdaler Metalle, der Stromerzeugung durch fallende Metallpartikeln, der Fällung von Kolloïden, mit Tropfelektroden, der Dehnung von Quecksilberoberflächen, der Fortführung von Lösungen an Metalloberflächen u. s. w. habe ich, wenn die Versuchsanordnung einwandsfrei war, auch nicht eine einzige Abweichung gefunden, so dass ich an einen Irrtum meinerseits nicht glauben kann. Jedenfalls bedürfte es aber einer sorgfältigeren und kritischeren Ausführung der Versuche, als sie den oben besprochenen zu Grunde lag, um einen Zweifel zu erwecken, vor allem müsste feststehen, dass wirklich die gesuchte Erscheinung beobachtet wurde, nicht dass sie, wie es hier wohl sicher der Fall gewesen sein muss, durch eine Reihe von Fehlern vorgetäuscht wurde. Es sollte mich freuen, wenn diese Zeilen die Veranlassung dazu geben möchten, dass neue Versuche angestellt würden.

die ich hier nicht eingehen will. Viele der „Widersprüche" liessen sich auf Grund meiner Untersuchungen über Kolloïde voraussehen.

Wien, März 1906.

(Eingegangen: 14. März.)

STUDIEN ÜBER DIE CHEMISCHE WIRKUNG DER STILLEN ELEKTRISCHEN ENTLADUNG.

Von *Walther Löb.*

Das Problem der Kohlensäureassimilation durch die Pflanzen führte mich vor einigen Jahren auf die Untersuchungen über die chemische Wirkung der stillen Entladung. Alle Versuche, durch direkte Lichtwirkung eine synthetische Reaktion zwischen Kohlensäure und Wasser ausserhalb der lebenden Pflanze zu erzielen, sind fehlgeschlagen. Die Eigenheiten der genannten elektrischen Energieform, ihre mancherlei Beziehungen zur Lichtenergie, die nicht zahlreichen, aber interessanten und ermutigenden Belege ihrer chemisch-synthetischen Wirksamkeit bieten die schon von verschiedenen Forschern [1]) betonte Aussicht, der chemischen Seite des Assimilationsprozesses experimentell näher zu kommen. Zunächst muss freilich das Problem auf eine spezielle Frage beschränkt bleiben: Ist es möglich, aus Kohlensäure und Wasser lediglich durch Energiezufuhr bei gewöhnlicher oder unwesentlich erhöhter Temperatur ein Kohlenhydrat aufzubauen und über welche Zwischenprodukte führt diese Synthese? Mit der Lösung dieser Frage wäre nur die Erkenntnis eines möglichen Weges, den die Natur vielleicht einschlägt, gewonnen. Aber mehr lässt sich vorerst durch den Laboratoriumsversuch nicht erreichen.

Auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Karlsruhe im Juni 1905 [1]) gab ich einen kurzen Ueberblick über den derzeitigen Stand meiner Versuche, die trotz einiger Lücken die Realisierbarkeit der Synthese bewiesen.

In der stillen elektrischen Entladung handelt es sich um eine verhältnismässig selten angewandte und daher wenig ausgearbeitete Methodik. Das zeigt sich an der Verschiedenheit der Resultate, welche die einzelnen Forscher bei Behandlung des gleichen Gegenstandes gewonnen haben. Nachdem nunmehr eine für meine Zwecke bequeme Apparatur mit sicherer und genügend gleichmässiger Wirkung nach langen Versuchen gefunden ist, und einzelne der grundlegenden Reaktionen qualitativ und quantitativ ge-

1) Berthelot, Compt. rend. **131**, 772 (1900) und an vielen anderen Stellen; Losanitsch und Jovitschitsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 135 (1897); Löb, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 3593 (1904); Norm. Collie, Journ. of chem. Soc. **79**, 1063 (1901); **87**, 1540 (1905) und andere.

1) Z. f. Elektroch. **11**, 745 (1905).

nau durchgearbeitet sind, möge diese Mitteilung zunächst hauptsächlich die chemischen Ergebnisse übermitteln. Die Verwertung des gesamten Materials für das biologische Problem soll an anderer Stelle im Zusammenhang gegeben werden. Im ersten Teil der Abhandlung ist das Verhalten der feuchten Kohlensäure, im zweiten Teil das des Alkohols dargelegt.

Erster Teil.

I. Historisches.

Berthelot[1]) beobachtete die Zerlegung der Kohlensäure durch die Glimmentladung in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Nach Versuchen von Normann Collie[2]) zerfällt die Kohlensäure bei einem Druck von 3 bis 10 mm Quecksilber sehr schnell bis zu 70 %. Die Reaktion ist umkehrbar. Brodie[3]) und später Berthelot[1]) fanden bei dieser Kohlensäurezerlegung auch ein festes braunes Kohlensuboxyd C_4O_3, das durch Zerfall von Kohlenoxyd unter Kohlensäurebildung entstanden war:

$$5\,CO = CO_2 + C_4O_3.$$

Ferner gibt Berthelot[4]) an, dass er durch Entladung innerhalb 12 Stunden ein Gas von stark oxydierenden Eigenschaften (Perkohlensäure) neben Kohlenoxyd und dem Suboxyd erhalten habe.

Feuchte Kohlensäure geht, wie Losanitsch und Jovitschitsch[5]) fanden, in Ameisensäure und Sauerstoff über; der letztere, teilweise ozonisiert, soll Wasserstoffperoxyd erzeugen. Diese Deutung steht im Widerspruch mit einer Angabe Schönbeins, nach der Ozon aus Wasser kein Peroxyd erzeugt, und der Auffassung, dass das Peroxyd niemals durch Oxydation von Wasser, sondern durch Reduktion von Sauerstoff oder Oxydation von Wasserstoff entstehe[6]). Auf diesen Punkt werde ich bei Besprechung meiner Versuche noch zurückkommen.

Die Bildung von Ameisensäure beobachteten Losanitsch und Jovitschitsch[5]) auch, als sie ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff der Einwirkung der Entladung unterwarfen, während Brodie[7]) das Auftreten von Formaldehyd konstatierte.

Zu andern Resultaten gelangte Berthelot[8]), als er Kohlensäure mit etwa dem doppelten Volum Wasserstoff in Reaktion brachte. Beide Gase verschwanden fast vollständig und es resultierte eine nach Essigsäure riechende Substanz, die Berthelot als ein Kohlenhydrat anspricht. Beim Erwärmen weicht der Essigsäuregeruch einem Karamelgeruch. Das Reaktionsprodukt ist frei von Formaldehyd. Versuche, die chemische Natur der Substanz aufzuklären, sind nicht angestellt. Nur das Verhältnis der in der Reaktion verschwundenen Volumina Kohlensäure und Wasserstoff (2 Vol H_2 haben sich mit etwa 1 Vol CO_2 vereinigt) dient als Stütze für die Annahme, dass dem Produkte die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates zukomme:

$$(2\,H_2 + CO_2)_n = (CH_4O_2)_n = (CH_2O)_n + n\,H_2O.$$

Bei der grossen Kompliziertheit der in der Entladung auftretenden chemischen Prozesse, die, höchstwahrscheinlich durch verschiedene Momente, wie elektrische Energie, Kathoden- und ultraviolette Strahlen bedingt, in verschiedenen Richtungen gleichzeitig verlaufen, scheint eine so summarische Ermittlung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte leicht irreführend und keineswegs geeignet, feste Anhaltspunkte für den Reaktionsverlauf zu geben. Besonders ist vom chemischen Standpunkte aus in diesem Fall, der mit Wasserbildung verläuft, zu berücksichtigen, dass, wie weiter unten ausführlich auseinander gesetzt wird, sobald Kohlensäure und Wasser zugegen sind, ein reduzierendes und oxydierendes System entsteht, in dem die auch von Berthelot als primäre Produkte angesprochenen Aldehyde zu Säuren oxydiert werden (Geruch nach Essigsäure) und irgendwelche Reduktionswirkungen eintreten können. So sehr Berthelot das grosse Verdienst zukommt, in vielen Fällen auf das Eintreten interessanter Reaktionen durch die Entladung aufmerksam gemacht zu haben, so bilden doch seine Arbeiten, wie Berthelot gelegentlich selbst bemerkt, nur Ausgangspunkte für eingehende chemische Untersuchungen der fraglichen Reaktionen.

Auch reines Kohlenoxyd ist mehrfach der Entladung ausgesetzt gewesen. Es liefert nach Brodie und Berthelot das bereits erwähnte Suboxyd C_4O_3 neben Kohlensäure.

Feuchtes Kohlenoxyd gibt nach Maquenne[1]) Wasserstoff und Kohlensäure; das Auftreten der letzteren bestätigte de Hemptinne[2]). Er und Losanitsch und Jovitschitsch wiesen ausserdem die Bildung von Ameisensäure nach.

Wie maassgebend die physikalischen und chemischen Versuchsbedingungen für den Effekt sind, zeigen deutlich die mit Wasserstoff und Kohlenoxyd erhaltenen Resultate. Thénard,

---

1) Essai de Mécanique chimique II, 377 (1879).
2) Journ. of chem. Soc. **79**, 1063 (1901).
3) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 245 (1873); Lieb. Ann. **169**, 270 (1873).
4) Ann. de Chim. et de Phys. [5], **17**, 143 (1879); Compt. rend. **126**, 613 (1898).
5) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 135 (1897).
6) S. Bodländer: Ueber langsame Verbrennung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Ahrens III, Heft 11/12 (1899)
7) Lieb. Ann. **174**, 284 (1874).
8) Compt. rend. **126**, 609 (1898).

---

1) Bull. soc. chim. [2], **39**, 308 (1883).
2) Bull. d. l'Ac. roy. d. Belg. [3], **34**, 269 (1897).

Brodie und Berthelot[1]) fanden einen festen Körper $(C_4H_3O_3)_n$; Berthelot konstatierte ausserdem die Bildung von wenig Kohlensäure, Acetylen und eines olefinartigen Kohlenwasserstoffes. Brodie[2]) erhielt Methan, Kohlensäure und Ameisensäure, Losanitsch und Jovitschitsch[3]) gewannen Formaldehyd und seine Polymeren, de Hemptinne[4]) beobachtete in einem Elektrisator, der in seinen Dimensionen jedenfalls von dem der letztgenannten Forscher abwich, eine ölige Flüssigkeit, ohne sichere Anhaltspunkte für das Auftreten von Formaldehyd zu finden.

Versuchsanordnung für stille Entladungsreaktionen.

A Elektrisator. *a* Innenrohr, *b* Aussenrohr, *c* Entladungsraum, *d* Flüssigkeitsraum des Elektrisators, *e* und *f* Dreiweghähne.
B Bürette mit Niveauglas *g* zum Füllen des Apparates.
D Messkolben zur Aufnahme der Reaktionsflüssigkeit.
C, *E* Hempelsche Gasbürette.

Fig. 106.

In seinen späteren Versuchen erhielt Berthelot[5]) aus Kohlenoxyd und mehr, als dem doppelten Volum Wasserstoff den Kohlenhydraten nahestehende Substanzen, ähnliche, wie er sie aus Kohlensäure und Wasserstoff gewonnen hatte, vielleicht ein Gemisch von Polymeren des Formaldehyds. Wurde das Wasserstoffvolum auf etwa die Hälfte des Kohlenoxydvolums verringert, so entstand eine reduzierende Substanz, deren aus dem Verhältnis der entschwundenen Gase abgeleitete Brutto-Zusammensetzung als $C_3H_4O_3 = 2\,CH_2O + CO_2$ oder $C_6H_8O_4 + O_2$ (Zusammensetzung einer Oxycellulose) angegeben wird.

Slosse[1]) will aus einer Mischung von einem Volum Kohlenoxyd und zwei Volumen Wasserstoff einen kristallisierten, gärungsfähigen Zucker erhalten haben, der sich aus Formaldehyd und Methylalkohol, die beide nachweisbar seien, durch weitere Einwirkung der Entladung gebildet haben soll.

Dieser Notiz fehlt die Angabe näherer Versuchsbedingungen. Weder erwähnen die bereits genannten Forscher eine entsprechende Beobachtung, noch habe ich in eigens zur Prüfung dieser Angaben angestellten Versuchen einen kristallisierbaren Zucker gefunden. Die Richtigkeit der Beobachtung von Slosse ist daher bis auf weiteres äusserst zweifelhaft.

Berthelot[2]) weist mit Recht auf die Rolle der Versuchsdauer für die theoretische Deutung der Resultate. Es bilden sich zunächst einfache, binäre Verbindungen, die sich erst allmählich zu komplexen Verbindungen polymerisieren, ein Vorgang, der vielen physiologischen Spalt- und Aufbauprozessen nahe zu stehen scheint.

II. Eigene Ergebnisse.

Der Darlegung der theoretischen Konsequenzen meiner Versuche und der Mitteilung dieser selbst schicke ich eine Beschreibung der angewandten Methodik und einige allgemeine Bemerkungen über die Entladungsvorgänge voraus.

A) Methodik.

1. Der Elektrisator (Fig. 106). Die zweckmässigen Dimensionen des Elektrisators sind durch die Grösse der Stromquelle und des Induktoriums bedingt, so dass die Angaben nicht ohne weiteres auf andere Stromverhältnisse übertragbar sind. Unter den verschiedenen, erprobten Formen des Elektrisators erwies sich schliesslich die folgende, die in einigen unwesentlichen Punkten von der früher beschriebenen[3]) abweicht, als bequemste. Alle Versuche sind, soweit nichts anderes bemerkt ist, in diesem Apparat ausgeführt oder wiederholt worden.

1) Essai de Mécanique chimique II, 382 (1879).
2) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 245 (1873); Lieb. Ann. **169**, 270 (1873).
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 135 (1897).
4) Bull. de l'Ac. roy. de Belg. [3], **34**, 269 (1897); siehe auch Andrews und Tait, Pogg. Ann. **112**, 249 (1861).
5) Compt. rend. **126**, 610 (1898).

1) Bull. de l'Ac. roy. de Belg. [3], **35**, 547 (1898).
2) Compt. rend. **126**, 561 (1898).
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 745 (1905).

Der Entladungsraum *c*, ein Glascylinder von 40 cm Länge und 1,4 cm innerem Durchmesser, trägt, konzentrisch eingeschmolzen, das 43 cm lange und 1 cm weite (äusserer Durchmesser), oben offene, unten geschlossene Glasrohr *a*, das die innere Belegung, verdünnte Schwefelsäure, aufnimmt. Der Wandabstand im Entladungsraum beträgt also 2 mm. Auf *c* ist aussen der oben offene, 37 cm lange und 3,5 bis 4 cm weite Glasmantel *b* aufgeschmolzen, der gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure als äusserer Belegung gefüllt wird. Durch Platindrähte wird der Strom der Sekundärspirale des Induktoriums den beiden Belegungen zugeführt. In dem höchsten Punkte des Entladungsraumes sitzt das Kapillarrohr *f* mit eingeschliffenem Dreiweghahn, der einerseits die Kommunikation mit der Luft, anderseits mit der Hempelschen Bürette *C* gestattet. Am unteren Ende erweitert sich das Entladungsrohr *c* zu dem 3 cm langen, kugelförmigen Ansatz *d*, der sich nach unten zu einem einige Centimeter langen Glasrohr mit eingeschliffenem Dreiweghahn *e* verjüngt. Letzterer verbindet das Entladungsrohr entweder mit der Bürette *B* oder dem Glaskolben *D*, oder schliesslich Bürette mit Kolben.

Die durch einen Glashahn verschliessbare Bürette *B* trägt seitlich an einem genügend langen Gummischlauch, der durch einen Quetschhahn verschliessbar ist, das Niveauglas *g*.

Die Bürette *B* ist mittels ihres umgebogenen, schwach nach unten geneigten Endes, des Glasrohres *h*, durch einen starken, kurzen Gummischlauch an den Elektrisator angeschlossen, so dass ihr Inhalt bei entsprechender Hahnstellung vollständig in den Kolben *D* abfliessen kann.

Zur Füllung des Apparates wird zunächst der ganze Entladungsraum durch Heben des Niveauglases *g*, während der Glashahn von *B* verschlossen bleibt, mit der Reaktionsflüssigkeit, etwa Wasser, gefüllt, bis dieses bei *f* an die Luft austritt. Sodann wird nach Verschluss des Quetschhahnes des Gummischlauches und Oeffnung des Glashahnes von *B* das Reaktionsgas, etwa Kohlensäure, aus der Hempelschen Bürette *C* bei entsprechenden Hahnstellungen übergeführt, so dass das Wasser in die Bürette *B* gedrängt wird und der Entladungsraum *c* ganz von Gas erfüllt ist. Der Quetschhahn des Gummischlauches bleibt während des Versuches geschlossen, die Bürette *B* bleibt offen und zuweilen mit dem Entladungsraum *c* in Verbindung, so dass das Gas sich unter etwas höherem Druck, als dem jeweiligen Atmosphärendruck, befindet, da die Niveaudifferenz der Flüssigkeitssäulen in *B* und *A* hinzukommt.

Die Volumänderung während der Entladung liess sich unter Berücksichtigung der Druckverhältnisse aus dem Stand der Flüssigkeitssäule in der graduierten Bürette *B* verfolgen. Für viele Versuche war es aber zweckmässiger, den Elektrisator während der Reaktion vollständig geschlossen zu halten.

Das Gas im Elektrisator wurde durchschnittlich alle zwei Stunden erneuert. Die Gasmenge wurde so bemessen, dass in *d* eine etwa 2 bis 3 cm hohe Flüssigkeitsschicht blieb. Verzichtet man überhaupt auf die Beobachtung der Volumveränderung, so ist die ganze Bürette *B* entbehrlich; der Gummischlauch von *g* kann in diesem Falle unmittelbar an den Elektrisator angeschlossen werden.

Nach Beendigung eines Versuches wird das Gas in die Bürette *C* durch Senken des Hempelschen Niveaucylinders *E* zur Analyse zurückgeführt; neues Gas wird in der beschriebenen Weise in den Entladungsraum und schliesslich nach Abschluss des ganzen Versuches die Flüssigkeit aus *c* und *B* unter wiederholter Durchspülung mit dem in *g* befindlichen Wasser in den Kolben *D* zur qualitativen und quantitativen Analyse gebracht.

2. Stromverhältnisse. a) Induktorien. Hauptsächlich wurde ein von Keiser & Schmidt in Berlin gelieferter Induktionsapparat benutzt, dessen Maximalfunkenlänge mit 15 cm angegeben ist. Der Widerstand der Sekundärrolle betrug 10400 Ω, der der Primärrolle 0,264 Ω. Der Eisenkern aus dünnen, voneinander isolierten Eisenstäben von etwa 45 cm Länge bestehend, besass einen Durchmesser von 2 cm. Unmittelbar auf ihm, aber gut isoliert, war die Primärspule in zwei Lagen gewickelt und die aus Eisenkern und Primärspule gebildete Rolle durch mehrere Lagen von gut paraffiniertem, starkem Papier gegen die Sekundärspirale isoliert. Ein solcher Schutz erwies sich bei Anwendung von Wechselstrom wegen der relativ starken Erwärmung bei Stromstärken, die sich für den chemischen Effekt eigneten — etwa 8 Amp. bei 110 Volt — als erforderlich. Die eben erwähnte, aus Eisenkern, Primärwicklung und Isolationshülle bestehende Rolle passte in den Hohlzylinder aus Hartgummi, auf dem die Sekundärwicklung lag, und konnte in diesem innerhalb eines Spielraums, der durch die Länge der Verbindungsdrähte der Primärspule mit dem im Bodengehäuse des Apparates befindlichen Kondensator gewährt wurde, verschoben werden. Diese Anordnung ist insofern zweckmässig, als die Entfernung des Eisenkernes von dem Hammer die Exaktheit der Unterbrechungen sehr beeinflusst und ausserdem durch kleine Veränderungen der Entfernung die Stromstärke in der Primärspule innerhalb enger Grenzen ohne äussere Widerstandsregulierung variiert werden kann.

Gleichfalls von Bedeutung für ein gleichmässiges ruhiges Arbeiten des Instrumentes und zur Erzielung geeigneter Oscillationen ist die Grösse, bezw. das Gewicht des Unterbrechungs-

hammers. Ein leichter Hammer ist durchaus vorzuziehen. Während der zu dem Apparat gelieferte Kupferarm ein Gewicht von 34 g, das auf ihm sitzende Eisenstück ein Gewicht von 118 g besass, wurde schliesslich ein dünnerer Kupferblechstreifen (2 mm dick, 10,5 cm lang, 1,5 cm breit), der 14 g wog, mit einem 36 g schweren Eisenstück als brauchbarste Form ermittelt und dauernd benutzt. Die Unterbrechung verläuft bei Anwendung dieses Hammers, dessen Eisenstück im Ruhezustande 0,5 cm vom Eisenkern entfernt steht, sehr exakt. Nur ist es nötig, nach mehrtägigem Betrieb die durch die schwachen Funken etwas aufgelockerten Kontaktstellen durch Abreiben mit Schmirgelpapier oder durch Abfeilen zu erneuern. Bei allen Versuchen wurden Platin-Iridiumunterbrecher angewandt; ein „Kleben“ der Kontakte trat bei den gewählten Stromverhältnissen fast niemals ein, so dass die Versuche stundenlang ohne Aufsicht gelassen werden konnten.

Fig. 107.

b) Stromquellen. Wie bereits in dem zitierten Vortrag angegeben, sind die Resultate, die man bei Betrieb des Induktoriums durch Wechselstrom unter Abstellung des Unterbrechers erhält, im allgemeinen verschieden von den bei Gleichstrombetrieb erhaltenen. Es sollen zunächst vorwiegend die letzteren berücksichtigt werden, weil die Wechselstromversuche wegen der Gefahr einer Schädigung des Induktoriums abgebrochen werden mussten, bevor Vollständigkeit der Versuchsreihen erzielt war. Eine ganz charakteristische Beobachtung sei hier bereits erwähnt. Schickte man durch das Induktorium bei kurz geschlossenem Unterbrecher einen Wechselstrom von 110 Volt Spannung, dessen Stromstärke durch Glühlampenwiderstand auf 8 bis 9 Amp. gehalten wurde, so trat in der Funkenstrecke der Sekundärspirale kein Funken, sondern eine elektrische Flamme auf, deren Maximallänge 4 bis 5 cm betrug; nach kurzer Zeit machte sich der Geruch nach Stickoxyden deutlich bemerkbar. Liess man die Spannung der Sekundärrolle des mit Wechselstrom gespeisten Induktoriums sich in dem von einem Luftstrom durchstrichenen Ozonisator ausgleichen, so bildete sich kein Ozon, eine Erscheinung, die Herr Geheimrat U. Kreusler nach privater Mitteilung schon vor längerer Zeit beobachtet hat. Im Zusammenhang hiermit steht die Tatsache, dass im Gegensatz zu den Gleichstromversuchen bei den von mir bearbeiteten Reaktionen weder die Bildung von Ozon, noch von Wasserstoffperoxyd konstatiert werden konnte. Dieses Verhalten ist für die Deutung der Peroxydbildung bei Gleichstrombetrieb wichtig. Andere Reaktionen traten bei beiden Betriebsarten qualitativ gleich, quantitativ aber stets ungleich auf. Der Unterschied in den Wirkungen ist nicht überraschend, wenn man die verschiedenen Entladungsformen berücksichtigt, die in den beiden Diagrammen (Fig. 107) — ich verdanke dieselben der freundlichen Angabe von physikalischer Seite — zum Ausdruck kommen.

Die Versuche mit Gleichstrom wurden mit Induktorien, deren Maximalfunkenlängen von 2 bis 50 cm schwankten, ausgeführt. Es zeigte sich, dass Apparate mit Maximalfunkenlängen von etwa 15 cm, wie sie der erwähnte, von Keiser & Schmidt bezogene Ruhmkorffsche Apparat besass, für die angegebenen Dimensionen des Elektrisators die geeignetsten sind. Bei Verwendung kleinerer Induktorien war die chemische Wirkung zu geringfügig; bei grösseren trat Funkendurchgang durch die Glaswandungen des Elektrisators auf, und auch, wenn dieser ausblieb, überwog die zersetzende Wirkung die beabsichtigte synthetische.

Sehr wichtig ist bei Benutzung der Kontaktunterbrecher die Spannung der Stromquelle. Ich wählte schliesslich eine Batterie von fünf Akkumulatoren ohne äusseren Widerstand als den der Zuleitungskabel und den einer kleinen Kohlrausch'schen Federwage mit einer geringen Anzahl von Windungen. Ist die Selbstinduktion im Ampermeter gross, so wird der Betrieb des Ruhmkorffs störend beeinflusst; die Funkenlänge nimmt mit wachsender Selbstinduktion im

äusseren Stromkreise erheblich ab. Als durchschnittliche Stromstärke bezeichne ich den Mittelwert, der von der Federwage während der Tätigkeit des Unterbrechers angezeigt und dank der Trägheit des schwingenden Eisenkerns fast konstant innegehalten wurde. Als zweckmässigste Stromstärke ergab sich eine solche von 2 bis 3 Amp., bei der die Funkenlänge zwischen Spitze und Platte 9,5 bis 10,5 cm beträgt.

Es ist nicht angängig, mit höheren Spannungen die Primärspule zu speisen und etwa durch Einschaltung äusserer Widerstände die gewünschte Intensität herzustellen. Denn im Augenblick der Unterbrechung entsteht zwischen den Platinkontakten ein so grosser Widerstand, dass sich zwischen ihnen praktisch der ganze Spannungsabfall, unabhängig vom äusseren Widerstand, konzentriert. Das zeigt sich an den weit stärkeren Funken, die an der Unterbrechungsstelle bei höherer Spannung, auch wenn die Stromstärke gering ist, auftreten und in dem benachteiligten chemischen Effekt der Entladung.

Wahrscheinlich wird man mit grösseren Induktorien stärkere chemische Wirkungen erzielen können, wenn man die Dimensionen des Elektrisators, vornehmlich die Entfernungen der Wandungen des Entladungsraumes entsprechend vergrössert. Versuche, die in dem geschilderten Elektrisator mit dem grossen Apparat des Röntgenkabinetts der hiesigen chirurgischen Universitätsklinik (50 cm Funkenlänge, Betrieb mit Gleichstrom von 110 Volt, Wehneltunterbrecher, 3 bis 5 Amp.) angestellt wurden, schlugen wegen der unvermeidlichen Funkenentladung im Elektrisator fehl. Bei richtigem Funktionieren der Apparatur tritt im Tageslicht keine sichtbare Leuchterscheinung im Elektrisator ein; im verdunkelten Raum erscheint der Gasraum des Elektrisators von mattem, undulierendem Licht, dessen Färbung von hellgrün bis bläulichviolett je nach der Natur der Gase schwankt, erfüllt; ist freier Sauerstoff zugegen, so lässt sich das Auftreten von kleinen Lichtpunkten auf den Glaswandungen beobachten.

B) Allgemeines über die stille Entladung.

Die einzelnen bei der stillen Entladung tätigen Faktoren sind noch nicht isoliert und ebenso wenig die durch sie hervorgerufenen Wirkungen. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse kann man drei Energieformen, die in der Entladung auftreten und in chemische Energie übergehen, für die Effekte verantwortlich machen: erstens elektrische, zweitens strahlende, drittens thermische Energie. Dass der letzteren eine erhebliche Bedeutung zukommt, halte ich für sehr unwahrscheinlich. Die Temperatursteigerung, die bei mehrstündigen Versuchen im geschlossenen Elektrisator auftritt, ist unerheblich. Die Maximaltemperatur, gemessen aus der Temperatur der Schwefelsäure der inneren Belegung, überstieg nicht 35 bis 40°, vorausgesetzt, dass die Entladung ohne Funkenbildung verlief. Nach den Untersuchungen Warburgs[1]) spielen aber die in der Entladung auftretenden ultravioletten und Kathodenstrahlen eine bemerkenswerte Rolle; es scheint aber auch nicht ausgeschlossen, dass die elektrische Energie in den durch die Strahlen leitend gemachten Gasen Reaktionen hervorrufen, die bei der Teilung der aufgewandten elektrischen Energie in verschiedene, zum Teil chemisch wirksame Umwandlungsformen natürlich Beziehungen zum Faradayschen Gesetz nicht hervortreten lassen.

Die Unmöglichkeit, die genannten Faktoren der Entladung zu trennen, macht es auch unmöglich, die verschiedenartigen Wirkungen zu isolieren. Wie schon Berthelot[2]) angibt, verlaufen endo- und exotherme Reaktionen nebeneinander, und man ist vorerst noch nicht in der Lage, sie bestimmten Energieformen der stillen Entladung zuzuordnen.

Am einfachsten erschien die Prüfung, ob vielleicht die ultravioletten Strahlen, deren Auftreten für die Ozonbildung wesentlich ist, auch bei den von mir untersuchten Reaktionen maassgebend beteiligt sind. Diese Frage wurde in zweierlei Weise in Angriff genommen.

Von der Firma Schott & Gen. in Jena wird seit einiger Zeit ein für ultraviolette Strahlen (bis 253 μμ) durchlässiges Glas, das „Uviolglas", und eine aus diesem verfertigte, an ultravioletten Strahlen reiche Quecksilberlampe, die „Uviollampe", in den Handel gebracht. Ich liess nun einerseits einen Elektrisator ganz aus Uviolglas herstellen, um zu ermitteln, ob die Ausbeute an den Reaktionsprodukten gegenüber der in einem gewöhnlichen Glaselektrisator erzielten ansteigt, anderseits setzte ich die für die Entladungsversuche verwandten Flüssigkeits- und Gaskombinationen, in Uviolglas eingeschlossen, der direkten Bestrahlung durch die Uviollampe aus. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen; bei den Versuchen im „Uviolelektrisator" wurde eine regelmässige Verschiebung der Ausbeuten an den fraglichen Produkten nicht nachgewiesen.

Die Komplikationen, die durch das gleichzeitige Auftreten verschieden gerichteter Prozesse bedingt sind, erlegen der Deutung der Reaktionen aus den stöchiometrischen Daten der in den Gasen gebildeten und verschwundenen Bestandteile grosse Vorsicht auf. Nur im Verein mit der qualitativen und quantitativen Untersuchung der nicht gasförmigen Produkte lassen

1) Ann. d. Physik [4], **13**, 464 (1903).
2) Compt. rend. **131**, 772 (1900).

die Gasanalysen Schlüsse auf den Reaktionsverlauf zu.

Berthelot hat zahlreiche Versuche bis zum Gleichgewicht durchgeführt. Um dieses zu erreichen, ist in jedem Fall eine lange Dauer erforderlich: Berthelot liess die Entladung 24 Stunden einwirken. Das von mir in Angriff genommene Problem verbot ohne weiteres eine so lange Dauer, da die Zwischenphasen der Reaktionen, auf deren Erkenntnis es ankam, nach einiger Zeit wieder verschwinden, wie schon Berthelot beobachtet hat. In der Regel wurde der Versuch nach 2 Stunden abgebrochen; das Reaktionsgemisch musste noch unveränderte Ausgangsmaterialien enthalten, um einigermaassen die Gewähr dafür zu bieten, dass die nicht zu empfindlichen Zwischenstufen gefasst werden.

Die Bemühungen, die Ordnung der ersten Reaktion, des Zerfalles der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff, festzustellen, scheiterten an der unvollkommenen Konstanz der Versuchsbedingungen und an den noch zu besprechenden Reaktionen der Zerfallsprodukte.

Fig. 108.

Allgemein zeigte sich, dass die Zersetzung mit der Zeit sich dem Gleichgewicht nähert und dass der Grad der Zersetzung mit steigender Stromstärke in der Primärspule bei sonst unveränderten Bedingungen wächst.

So verläuft, um ein Beispiel anzuführen, die Spaltung der Kohlensäure in Gegenwart von Alkohol in folgender Weise:

Zeit in Stunden	Verschwundene CO_2 in Volumprozenten
$^1/_4$	19,1
$^1/_2$	24,3
$^3/_4$	44,0
1	48,7
$1^1/_4$	51,1
$1^3/_4$	57,1
2	60,6
3	66,2

In der obenstehenden Kurve sind die Verhältnisse graphisch dargestellt (Fig. 108).

Wie die Kohlensäurezersetzung in Gegenwart von Alkohol von der Stromstärke der Primärspule beeinflusst wird, zeigt folgende Zusammenstellung:

Versuchsdauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Verschwundene CO_2 in Volumprozenten
2	1,1	22,7
2	2,2	46,7
2	2,8	54,1
2	3,0	57,8
2	3,8	66,1

Es ist wahrscheinlich, dass die primäre Zersetzung der Kohlensäure eine Reaktion zweiter Ordnung ist:

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2.$$

In Gegenwart oxydabler Substanzen, die den atomistischen Sauerstoff noch schneller binden, als die Molekülbildung eintritt, kann daneben die Reaktion erster Ordnung:

$$CO_2 = CO + O$$

verlaufen.

C) Theoretisches.

Meine in der beschriebenen Anordnung angestellten Versuche beziehen sich zunächst auf Kohlensäure und Wasser; Kohlenoxyd und Wasser; Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff; Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff und einige Reaktionsprodukte dieser Kombinationen.

a) Kohlensäure und Wasser. Im Einklang mit den Beobachtungen von Losanitsch und Jovitschitsch erhielt ich Kohlenoxyd, Ameisensäure, Wasserstoffperoxyd, Sauerstoff und etwas Ozon. Bei Betrieb des Induktoriums mit Wechselstrom fehlten Wasserstoffperoxyd und Ozon. Es muss also die Ozonbildung mit der Wasserstoffperoxydbildung in Zusammenhang stehen. Da Ozon als solches Wasser nicht oxydiert, so scheint ein anderer Vorgang die Peroxydbildung zu veranlassen. Das Verhalten des Wassers in Gegenwart von Kohlenoxyd liefert hierfür Anhaltspunkte. Sobald nämlich Kohlenoxyd auftritt, setzt die Reaktion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

ein und schafft die Möglichkeit einer Oxydation des Wasserstoffs durch Ozon zum Peroxyd:

$$2\,H_2 + 2\,O_3 = 2\,H_2O_2 + O_2.$$

Da die Ozonisierung des Sauerstoffs schneller verläuft, als die Spaltung des Wassers durch Kohlenoxyd, so enthält das Gasgemisch nach Beendigung des Versuches noch freies Ozon, aber keinen oder nur äusserst wenig freien Wasserstoff. Für diese Deutung spricht eine Reihe von Tatsachen, die gleichzeitig auf die Bildung der Ameisensäure Licht werfen und die Formulierung:

$$2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCOOH + O_2$$

als unwahrscheinlich erscheinen lassen.

Diese Tatsachen sind die folgenden:

1. Bei kürzeren Versuchen mit Wechselstrom, bei welchen die relativ langsam verlaufende Ameisensäurebildung noch nicht bis zur nachweisbaren Menge dieser Säure vorgeschritten ist, verhält sich das gebildete Volum Kohlenoxyd zu dem des Sauerstoffs, der Gleichung

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$

entsprechend, genau wie 2 : 1. Lässt man den Versuch weiter gehen, so entsteht Ameisensäure: das Kohlenoxyd nimmt im Verhältnis zum Sauerstoff, der nicht weiter reagiert, ab, und zwar entspricht die Kohlenoxydabnahme der Ameisensäurebildung. Die letzte Gleichung stellt also den primären Vorgang dar und erst der folgende:

$$CO + H_2O = HCOOH$$

führt zur Ameisensäure. Die gleich zu besprechende Spaltung des Wassers durch Kohlenoxyd tritt bei diesen kurzen Wechselstromversuchen noch nicht in Erscheinung.

2. Anders liegen die Verhältnisse bei Betrieb des Induktoriums mit Gleichstrom. Der im Gasgemisch befindliche Sauerstoff ist schwach ozonhaltig, Wasserstoffperoxyd ist relativ reichlich vorhanden, ebenso Ameisensäure. Aber obgleich durch die Entstehung der letzteren Kohlenoxyd verschwunden ist, so ist doch das Verhältnis des Kohlenoxydvolumens zu dem des Sauerstoffes erheblich grösser, als 2 : 1 und nähert sich 3 : 1. Die Abnahme der Sauerstoffmenge beruht nur zum kleineren Teil auf der Bildung von freiem Ozon, dessen Menge stets nur zum qualitativen Nachweis ausreichte. Ein Tropfen einer $^1/_{10}$ n.-Thiosulfatlösung genügte immer, um die durch das Ozon in Jodkaliumstärkelösung hervorgerufene Bläuung zum Verschwinden zu bringen. Wohl aber ist die relativ starke Peroxydbildung Veranlassung zu der Verschiebung der Volumverhältnisse, die noch ausgeprägter wird, wenn man das zur Ameisensäurebildung verbrauchte Kohlenoxyd als freies Kohlenoxyd in Rechnung setzt; es erreicht dann einen grösseren Wert, als 5 : 1. Es wird also zweifellos Sauerstoff absorbiert und, wie aus den Versuchen mit Wechselstrom hervorgeht, wahrscheinlich als Ozon. Dass das Ozon zum Teil auf das Kohlenoxyd wieder oxydierend einwirkt:

$$CO + O_3 = CO_2 + O_2,$$

ist möglich, erklärt aber die Abnahme des Sauerstoffvolumens nicht[1]), da das Verschwinden des Kohlenoxyds das Volumverhältnis in einem dem experimentellen Befunde entgegengesetzten Sinne beeinflussen würde.

3. Kohlenoxyd und Wasser liefern sowohl mit Wechselstrom, als auch mit Gleichstrom Wasserstoff und Kohlensäure. Diese Reaktion tritt, wie besondere Versuche lehrten, auch dann ein, wenn dem Kohlenoxyd direkt mehr als das doppelte Volum Kohlensäure oder Wasserstoff zugesetzt war. Es findet stets Bildung von Wasserstoff und Kohlensäure statt. Bei den Versuchen mit reiner Kohlensäure und Wasser tritt nun Kohlenoxyd auf und es müsste demgemäss freier Wasserstoff entstehen, wenn er nicht durch Oxydation vernichtet wird. Diese Oxydation kann zu Wasser oder zu Wasserstoffperoxyd führen.

Da bei den Versuchen mit Wechselstrom letzteres nicht auftritt und ebensowenig Ozon, so handelt es sich also höchstwahrscheinlich bei den Gleichstromversuchen um eine Oxydation des Wasserstoffs durch Ozon zu Peroxyd.

4. Ein weiteres Resultat von grosser Bedeutung für das Verständnis der Reaktionen ist hier zu erwähnen. Wasserstoff und Kohlenoxyd vereinigen sich unter dem Einfluss der Entladung leicht zu Formaldehyd. Formaldehyd aber befindet sich unter den Reaktionsprodukten der feuchten Kohlensäure erst nach längerer Versuchsdauer in sehr geringer Menge, während Peroxyd alsbald auftritt. Es muss also die Vereinigung von Wasserstoff und Ozon weit schneller verlaufen, als die Formaldehydbildung. Setzt man daher der Kohlensäure sogleich Wasserstoff im Ueberschuss für die Peroxydbildung zu, so muss ausser dem Peroxyd reichlicher Formaldehyd entstehen. Das ist auch der Fall.

Es geht aus diesen Verhältnissen hervor, dass bereits die Zersetzung der feuchten Kohlensäure ein recht komplizierter Vorgang ist. Es spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$(1) \quad 2\,CO_2 = 2\,CO + O_2,$$
$$(2) \quad CO + H_2O = HCOOH,$$
$$(3) \quad CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$
$$(4) \quad 3\,O_2 = 2\,O_3,$$
$$(5) \quad 2\,H_2 + 2\,O_3 = 2\,H_2O_2 + O_2,$$
$$(6) \quad H_2 + CO = H_2CO.$$

Auf die hier nicht berücksichtigte Zersetzung des Wassers in Knallgas und seine Bildung aus Knallgas werde ich noch zurückkommen.

Mit Bezug auf das Assimilationsproblem sei noch besonders erwähnt, dass, wenn der Sauerstoff dauernd aus dem Gemisch entfernt wird, so dass er den Wasserstoff durch Bildung des Peroxyds nicht vernichten kann, die feuchte Kohlensäure, wie besondere Versuche bewiesen, durch die Entladung reichlicher Formaldehyd liefert.

Als wichtiges Ergebnis dieser Versuche betrachte ich den zum ersten Mal gelieferten Nachweis, dass Formaldehyd als direktes Reaktionsprodukt der feuchten Kohlen-

1) Aus den Arbeiten von Jones (Americ. Chem. Journ. **30**, 40 [1903]) und Waters (ib. **30**, 50 [1903]) geht hervor, dass die Oxydation von CO durch O_3 jedenfalls äusserst gering ist.

säure auftritt. Bekanntlich war es noch nicht gelungen, den Formaldehyd aus der Kohlensäure darzustellen; alle in dieser Richtung zur Stütze der von Baeyerschen Assimilationshypothese angestellten Versuche, photochemisch, elektrolytisch oder rein chemisch die Kohlensäure zu Formaldehyd zu reduzieren, sind fehlgeschlagen.

Die Aldehydbildung mittels der dunklen Entladung verläuft in den Phasen:

(1) $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$,

(2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$,

(3) $CO + H_2 = HCOH$.

Zur Theorie der Wasserstoffperoxydbildung sei noch folgendes bemerkt. Wie schon erwähnt, ist es bis jetzt nicht gelungen, Wasser zum Peroxyd zu oxydieren. Die brauchbarste Annahme bleibt die von Traube[1]), nach der seine Bildung aus Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt. Die bekannte Reaktion Traubes, die Bildung von H_2O_2 bei der Oxydation des Kohlenoxyds durch Sauerstoff in Gegenwart von Platin, für die er die Formulierung

$$CO + O\ H_2 + O_2 = CO_2 + H_2O_2$$

gewählt hat, ist bei meinen Zersetzungen in die einzelnen Stufen aufgelöst. Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasser schafft in erster Linie tatsächlich Kohlensäure und freien Wasserstoff. Aber dieser Wasserstoff wird nicht durch molekularen Sauerstoff oxydiert, sondern nur unter Bedingungen, die Ozonbildung oder überhaupt Aktivierung gestatten. Der Aktivierung, die der Sauerstoff in Traubes Versuch durch Platin erfährt, entspricht in der Entladung die Ozonisierung.

Diese Darlegung versucht, die Reaktionen nur von der chemischen Seite den heute geltenden Anschauungen anzuschliessen. Es bleibt die Möglichkeit, dass Ozon- und Peroxydbildung nicht Folge-, sondern Parallelerscheinungen sind, die beide durch dieselbe physikalische Ursache, durch die Natur der elektrischen Oscillationen bei Gleichstrombetrieb, veranlasst werden. Diese Frage muss noch offen bleiben. Denkbar ist auch, dass Wasser durch Sauerstoffatome oxydierbar ist und Ozon in der Entladung gerade diese zur Verfügung stellt. Bodländer fasst die Ozonbildung bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch konzentrierte Schwefelsäure als Folge der umkehrbaren Reaktion:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H_2O + O$$

auf. Bei Anhäufung der freien Sauerstoffatome tritt schliesslich Ozonbildung ein.

Ueber die weiteren experimentell untersuchten Kombinationen — Kohlenoxyd, Wasser; Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff; Kohlenoxyd, Wasser, Wasserstoff — ist nur wenig Theoretisches hinzuzufügen, da sie eigentlich alle bereits durch die erste Kombination — Kohlensäure und Wasser — umschlossen werden. Die verschiedenen Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten bedingen aber natürlich einerseits verschiedene Ausbeuten, anderseits treten einige Prozesse in den Vordergrund, die bei Wahl der feuchten Kohlensäure allein als Ausgangsmaterial verdeckt oder in den Hintergrund gedrängt werden.

Alle Entladungsreaktionen spielen sich, wie hier nochmals betont sei, in den Gasen, nicht in den Flüssigkeiten ab. Versuche, in denen die Entladung durch mit Kohlensäure gesättigtes Wasser stattfand, liessen nachweisbare Veränderungen überhaupt nicht erkennen. Doch muss ich diese Angabe lediglich auf Versuche unter den von mir gewählten Zersetzungsbedingungen beschränken. Berthelot[1]) gibt an, dass absoluter, flüssiger Alkohol sehr langsam unter Entwicklung von Wasserstoff und Aethan zerfalle. Gleichzeitig bilde sich Aldehyd und ein komplizierter Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich von der Zusammensetzung C_nH_{2n}.

b) Kohlenoxyd und Wasser. Diese Kombination stellt die zweite Phase der Kohlensäurezersetzung bei dauernder Entfernung des Sauerstoffs dar. Es tritt daher hier die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasser, die in zwei Richtungen verläuft, als primäre auf.

(1) $CO + H_2O = HCOOH$,

(2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

Die Vorgänge sind umkehrbar. Kohlensäure und Wasserstoff liefern durch die Entladung Kohlenoxyd und Wasser und dementsprechend Ameisensäure. Letztere zerfällt hauptsächlich in Kohlenoxyd und Wasser und weiter in Kohlensäure und Wasserstoff. Maquenne[2]) hat nachgewiesen, dass mit wachsendem Druck die Kohlenoxydmenge abnimmt, während sich die Mengen von Kohlensäure und Wasserstoff entsprechend vermehren.

An die beiden angegebenen Primärreaktionen schliessen sich die schon erwähnten Folgereaktionen an, vor allem die Bildung des Formaldehyds aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ozon trat weder bei Wechselstrom- noch bei Gleichstrombetrieb auf, ebensowenig Sauerstoff, da die aus der gebildeten Kohlensäure abgespaltenen geringen Mengen vollständig verbraucht werden. Hingegen war bei den Gleichstromversuchen die Reaktion auf Wasserstoffperoxyd, wenn auch schwach, so doch sicher und unverkennbar vor-

1) Bodländer, Ueber langsame Verbrennung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Ahrens, III, Heft 11/12 (1899).

1) Compt. rend. 126, 693 (1898).

2) Bull. soc. chim. [2], 39, 306 (1883); siehe auch de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 284 (1898).

handen. Bei länger (8 bis 10 Stunden) durchgeführten Versuchen tritt eine weitere, für das Assimilationsproblem äusserst wichtige Reaktion im nachweisbaren Umfange auf: Die Bildung von Glykolaldehyd, worauf ich gleich ausführlicher zurückkomme.

c) Kohlensäure, Wasser, Sauerstoffdepolarisator. Diese Kombination schliesst sich im Effekt an die vorhergehende an. Um eine kontinuierliche Entfernung des Sauerstoffs aus dem Reaktionssystem zur Nachahmung seines Entweichens in die Atmosphäre bei der natürlichen Assimilation zu erreichen, wurden der feuchten Kohlensäure schwer flüchtige Aldehyde, wie Salicylaldehyd und andere oxydable Stoffe, wie Pyrogallussäure und Chlorophyll, zugesetzt, und zwar in der Weise, dass die Wandungen des Entladungsraumes mit einer dünnen Schicht der Substanzen überzogen wurden. Diese Anordnung, die ich hier nur beiläufig erwähne, genügte nur für einen Einblick in die qualitativen Verhältnisse. Der Sauerstoff wird schnell und vollständig fixiert. Die Spaltung der Kohlensäure schreitet dauernd weiter und führt daher zu einer reichlicheren Ausbeute an Formaldehyd und Ameisensäure.

d) Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff. Der Wasserstoff wirkt auch als Sauerstoffdepolarisator. Das aus gleichen Volumteilen Kohlensäure und Wasserstoff erhaltene Gasgemisch war stets sauerstofffrei, sowohl bei Wechselstrom, wie bei Gleichstrombetrieb. Wasserstoffperoxyd fehlte. Der reichliche Wasserstoffüberschuss scheint die Ozon- und damit die Peroxydbildung zu verhindern oder herabzusetzen. Es spielen sich im wesentlichen folgende Vorgänge ab:

(1) $$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2.$$
(2) $$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$
(3) $$H_2 + CO = H_2CO.$$
(4) $$CO + H_2O = HCOOH.$$

Vielleicht führt auch die direkte Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure zur Ameisensäure. Glykolaldehyd liess sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Anlässlich dieser Kombination wurde das Verhalten des Wassers und des Knallgases untersucht. Nach Berthelot[1]) soll Wasserdampf durch die Entladung nicht zersetzt werden. Jedoch zeigte von Hofmann[2]), dass wohl ein Zerfall in Knallgas eintritt. In meinem Apparat war bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung des Wasserdampfes innerhalb der üblichen Versuchsdauer nicht nachweisbar, weshalb sie bei den hier behandelten Umsetzungen ausser acht gelassen werden darf. Bei 100° erhielt ich jedoch in Uebereinstimmung

1) Essai de Mécanique chimique II, 377 (1898).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23**, 3317 (1890).

mit der Angabe von Hofmanns eine Zersetzung, und zwar in 2 Stunden 3,8 ccm, in $1\frac{1}{4}$ Stunden 2,6 ccm Knallgas. Ebenso tritt in meinem Apparat in feuchtem Knallgas, wenn ein Ueberschuss von Wasserstoff zugegen ist, Wasserbildung ein[1]).

e) Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff liefern als Hauptprodukte Ameisensäure und Formaldehyd. Im Gasgemisch ist nach beendeter Einwirkung stets Kohlensäure. Ausser der reichlichen Bildung von Formaldehyd lässt sich in dieser Kombination ein zweites Polymerisationsprodukt aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, der Glykolaldehyd, nachweisen. Die Bildung dieser Substanz ist für das Assimilationsproblem äusserst wichtig, da der Glykolaldehyd sehr leicht — schon beim Eindampfen oder Trocknen im Vakuum[2]) — in Zucker übergeht. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Formaldehydpolymerisation zu Trioxymethylen, in der Sauerstoffbindung eintritt, bewirkt hier Energiezufuhr ohne chemische Hilfsmittel Polymerisation mit Kohlenstoffbindung. Losanitsch und Jovitschitsch[3]) geben an, dass bei der Wirkung der stillen Entladung auf Wasserstoff und Kohlenoxyd Formaldehyd entstehe, der nach den mit Acetaldehyd erhaltenen Resultaten zu schliessen, in polymeren Glykolaldehyd übergehe. Jedoch wird diese Vermutung ohne experimentelle Stütze geäussert. Bei der von mir gewählten Anordnung in Gegenwart von Wasser entsteht der Glykolaldehyd, der sich als Glyoxalosazon leicht isolieren lässt, entweder direkt aus Kohlenoxyd und Wasserstoff oder aus dem Formaldehyd in statu nascendi, bevor er sich in Wasser gelöst hat. Denn einerseits ist die Dampfspannung wässeriger Formaldehydlösungen eine so geringe[4]), dass bei der geringen Konzentration kaum Formaldehydgas im Entladungsraum bleibt, anderseits geben wässerige Formaldehydlösungen bei gewöhnlichen Temperaturen keine nachweisbaren Mengen Glykolaldehyd. Es ist aber kein Zweifel, dass, sobald durch die Entladung die Möglichkeit der Formaldehydbildung gegeben ist, auch Glykolaldehyd auftreten kann, der sich bei zu geringer Menge der Beobachtung entzieht[5]). Man darf deshalb

1) Vergl. dazu: Pickel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 307 (1904) über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff und den Nachweis der Wasserbildung.
2) Siehe Fenton, Chem. Soc. Journ. **67**, 774 (1895); **71**, 375 (1897).
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 136 (1897).
4) Auerbach [Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **22**, Heft 3 (1905)] berechnet, dass über einer achtprozentigen Lösung von Formaldehyd, dessen Partialdruck bei 18° nur 0,17 mm *Hg* beträgt, in 1 cbm 0,28 g CH_2O sich befinden.
5) Zur Zeit meiner ersten Publikation (Mai 1905) [Z. f. Elektroch. **11**, 745 (1905)] hatte ich die Bildung des Glykolaldehyds noch nicht beobachtet.

wohl die Folgerung aussprechen, dass bereits die Kombination Kohlensäure und Wasser unter dem Einfluss der Entladung bei genügend langer Dauer und kontinuierlicher Entfernung des Sauerstoffs Glykolaldehyd und damit Zucker liefern muss, da die Formaldehydbildung, wenn auch nur untergeordnet, eintritt. In dieser Reaktionsfolge ist mithin das Problem einer künstlichen Kohlensäureassimilation, die lediglich aus Kohlensäure, Wasser und Energie Zucker aufbaut, gelöst. Jedoch weisen weitere Beobachtungen und Ueberlegungen darauf hin, dass auch durch die Wirkung der stillen Entladung auf Kohlensäure und Wasser Aethylalkohol gebildet werden kann, und dass der Alkohol selbst vielleicht als ein Zwischenprodukt der Zuckerbildung aufzufassen ist, wie im zweiten Teile dieser Mitteilung auseinandergesetzt wird.

Die Versuche über das Verhalten der feuchten Kohlensäure gegenüber der stillen Entladung bieten eine experimentelle Stütze für die bekannte Assimilationshypothese von Baeyers in modifizierter Form, die sich in folgenden Gleichungen wiedergeben lässt:

(1) $CO_2 + H_2O = CO + H_2 + O_2$.
(2) $H_2 + CO = H_2CO$.
(3) $2(H_2 + CO) = CH_2OH \cdot CHO$.
(4) $6H_2CO = C_6H_{12}O_6$.
(5) $3CH_2OH \cdot CHO = C_6H_{12}O_6$.

f) Nebenreaktionen. Es ist notwendig, noch auf eine dem Umfange nach untergeordnete Reaktion hinzuweisen, die vielleicht besondere Bedeutung für die durch die Entladung stattfindenden synthetischen Vorgänge besitzt: das ist die Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasser, feuchter Kohlensäure und Wasserstoff, feuchtem Kohlenoxyd und Wasserstoff. Kohlensäure und Wasser liefern keine nachweisbaren Mengen Methan. Das Auftreten von Methan ist, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung der Entladung auf Kohlenoxyd und Wasserstoff zuerst von Brodie[1]) konstatiert, von Losanitsch und Jovitschitsch[2]) aber nicht beobachtet worden. Es entsteht bei meinen Versuchen in den genannten Kombinationen in geringer Menge, am reichlichsten (etwa 1,7 ccm in 2 Stunden) aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die weiteren Umwandlungen des Methans liessen sich mit diesen Ausbeuten natürlich nicht feststellen; es wurde deshalb Methan in verschiedenen Systemen als Ausgangsmaterial der Versuche gewählt.

Während Methan nach Berthelots[3]) Versuchen hauptsächlich Wasserstoff und einen festen Kohlenwasserstoff von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ gibt, erhielt ich aus feuchtem Methan als Hauptprodukt Wasserstoff, daneben Kohlenoxyd und dementsprechend Formaldehyd in relativ reichlicher Ausbeute. Diese Vorgänge lassen sich in folgender Weise formulieren:

(1) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$.
(2) $CO + H_2 = H_2CO$.

Es tritt also eine Umkehrung der Reaktion, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zum Methan führt, ein.

Formaldehyd selbst zerfällt, der Wirkung der stillen Entladung ausgesetzt, vorwiegend im Sinne der Gleichung:

$$CH_2O = CO + H_2;$$

hinzu kommt die oft erwähnte Reaktion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

und die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan, das neben Kohlensäure bei der Zersetzung des Formaldehyds stets vorhanden ist. Auch Ameisensäure entsteht, wie immer in Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasser.

Eine weitere Reaktion von besonderer Wichtigkeit ist die Bildung von Acetaldehyd aus Kohlenoxyd und Methan:

$$CO + CH_4 = CH_3 \cdot CHO,$$

ein Vorgang, der bereits von Losanitsch und Jovitschitsch beobachtet worden ist. Die Vereinigung von Acetaldehyd und Wasserstoff führt zum Aethylalkohol[1]), der mithin gleichfalls als ein Reaktionsprodukt der feuchten Kohlensäure erscheint:

(1) $2CO_2 = 2CO + O_2$.
(2) $2CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2$.
(3) $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$.
(4) $CO + CH_4 = CH_3 \cdot CHO$.
(5) $CH_3 \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH_2OH$.

Wählt man Methan und Kohlensäure zu Ausgangsmaterialien, so werden die Resultate nur quantitativ verschoben. Es tritt eine sehr reichliche Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd ein; freier Wasserstoff und Kohlenoxyd sind die Hauptprodukte. Die stark saure Reaktionsflüssigkeit enthält Ameisensäure und wahrscheinlich auch Essigsäure. Nach Thénard und Berthelot[2]) kondensieren sich Methan und Kohlensäure bei Ausschluss von Wasser zu einem unlöslichen Kohlenhydrat.

Aehnlich wie Formaldehyd verhält sich feuchter Ameisensäuredampf. Maquenne[3]) und de Hemptinne[4]) erhielten Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. In Gegenwart von

1) Lond. Roy. Soc. Proc. **21**, 245 (1873); Lieb. Ann. **169**, 270 (1873).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 137 (1897).
3) Compt. rend. **82**, 1360 (1876); **126**, 561 (1898).

1) Diese chemisch leicht ausführbare Reaktion ist durch die stille Entladung bis jetzt noch nicht gelungen. Siehe weiter unten.
2) Traité de Mécanique chimique II, 382 (1879).
3) Bull. soc. chim. [2] **39**, 306 (1883).
4) Zeitschr. f. phys. Chemie **25**, 284 (1898).

Wasser treten in meinen Versuchen Methan und Formaldehyd auf.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der Einwirkung der stillen Entladung auf feuchte Kohlensäure zwei Wege der Synthese eingeschlagen werden, deren einer zum Glykolaldehyd, deren zweiter zum Acetaldehyd führt. Der letztere geht durch Reduktion in Alkohol über, der seinerseits ein Komponent der Zuckerbildung sein kann, worauf der entgegengesetzt gerichtete Prozess der alkoholischen Gärung hinweist. Beide Wege spielen sicherlich in der natürlichen Kohlensäureassimilation wichtige Rollen.

Der erste Vorgang ist stets der Zerfall der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Aus Kohlenoxyd und Wasser wird Wasserstoff verfügbar, während die entstandene Kohlensäure aufs neue zerfällt. Kohlenoxyd und Wasserstoff sind einerseits die Ausgangsprodukte für Formaldehyd, Glykolaldehyd, Zucker, anderseits für Methan, Acetaldehyd und, durch dessen Reduktion, auch für Aethylalkohol.

Man gelangt zunächst zu der folgenden Formulierung der möglichen Reaktionen aus feuchter Kohlensäure:

$$CO_2 \longrightarrow CO + O \qquad\qquad H_2O_2$$

$$CO + O \xrightarrow{H_2O} HCOOH \qquad CO + O \xrightarrow{H_2O} CO_2 + H_2 \qquad CO_2 + H_2 \xrightarrow{O_2} H_2O_2$$

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{CO} CH_4$$

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{CO} CH_2O \longrightarrow CH_2OH \cdot CHO \longrightarrow \text{Zucker.}$$

$$CH_4 \xrightarrow{CO} CH_3 \cdot CHO \xrightarrow{H_2} CH_3 \cdot CH_2OH \xrightarrow{CO_2} \text{Zucker.}$$

D) Experimentelle Ergebnisse.

I. Analytisches.

Vor der Darlegung der untersuchten Reaktionen sei einiges über die verwandten Analysenmethoden angegeben. Alle Gasanalysen wurden nach den Hempelschen Methoden ausgeführt. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} von Wasserstoff liess sich durch partielle Verbrennung des letzteren mittels Palladiumasbestes genügend genau durchführen, um feststellen zu können, ob ein Gas, Methan oder Aethan — andere kamen nicht in Frage — oder ein Gemisch beider vorlag. Im ersteren Falle wurden dann Wasserstoff und Kohlenwasserstoff in der Explosionspipette gemeinsam verbrannt und aus der entstandenen Menge Kohlensäure der Gehalt an Kohlenwasserstoff berechnet; im letzteren Falle bestimmte ich nur die Summe beider Kohlenwasserstoffe.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Ablassen aus dem Elektrisator und dem Ausspülen des letzteren auf 250 ccm aufgefüllt, und je 25, 50 oder 100 ccm zu Titrationen und quantitativen Ermittelungen benutzt, nachdem das qualitative Ergebnis vorher durch besondere Versuche sicher gestellt war.

Bezüglich des Nachweises und der Bestimmung der in den Reaktionen auftretenden Substanzen ist folgendes zu bemerken.

Ameisensäure und Essigsäure. a) Qualitativer Nachweis der Ameisensäure: Säurereaktion des Wasserdampfdestillates; Reduktionsvermögen gegenüber einer mit Soda versetzten Permanganatlösung; Darstellung eines Salzes, meist des Baryumsalzes oder Ammoniumsalzes, und Feststellung des Reduktionsvermögens seiner Lösung gegen Sublimat und Silbersalz. Analyse des Baryumsalzes.

b) Quantitative Bestimmung der Ameisensäure: 100 ccm der mit Schwefelsäure versetzten Reaktionsflüssigkeit werden bis zum Schwinden der sauren Reaktion des Uebergehenden destilliert, das Destillat wird mit reinem Baryumkarbonat neutralisiert, und das zuerst einige Stunden bei 80°, dann im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Baryumsalz gewogen. Bei Gegenwart von Essigsäure neben Ameisensäure wurde zunächst mit dem aus 100 ccm gewonnenen Destillat durch gemeinsame Titration oder durch Ueberführung beider Säuren in die Baryumsalze die summarische Bestimmung ausgeführt. Das Destillat von weiteren 100 ccm wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd bis zur Beendigung der Reduktionswirkung — was bis zu zwei Tagen in Anspruch nimmt — gekocht, im Filtrat die Essigsäure als Silbersalz gewogen, die Ameisensäure aus der Differenz gegen die ersten Bestimmungen ermittelt. In einfachen Fällen können auch die Gasanalysen über die Menge der entstandenen Ameisensäure belehren.

Der qualitative Nachweis der Essigsäure geschah in bekannter Weise durch Darstellung des Essigesters, des Silbersalzes und Silberbestimmung des letzteren.

Formaldehyd. a) Qualitativer Nachweis: Von der grossen Anzahl vorgeschlagener Methoden eignet sich zum qualitativen Nachweis sehr geringer Mengen Formaldehyd, wie sie bei meinen Versuchen auftreten, die von Pilhashy[1]) angegebene. 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat werden in 10 ccm Wasser gelöst; fünf Tropfen dieser Lösung und fünf Tropfen konzentrierter Schwefelsäure werden zu 3 bis 5 ccm der zu untersuchenden Lösung

1) Fres. Zeitschr. **41**, 50 (1902).

gesetzt. Nach kurzem (1 Minute) Kochen tritt in Anwesenheit von Formaldehyd bis zu einer Verdünnung von 1 : 200000 Gelbgrünfärbung auf, die beim Stehenlassen der Flüssigkeit nach etwa 10 Minuten an Intensität noch zunimmt. Die Gegenwart von Ameisensäure stört nicht, wohl aber die andrer Aldehyde.

Diese Methode erwies sich als zuverlässiger als die Lebbinsche[1]) mittels Resorcin und 50prozentiger Natronlauge.

Die Anilinreaktion (Trübung von Anilinwasser in Gegenwart von Formaldehyd durch Bildung des schwer löslichen Anhydroformaldehydanilins) ist oft nicht eindeutig und unempfindlicher.

Zum qualitativen Nachweis des Formaldehyds wurden ferner in zweifelhaften Fällen das Hexamethylentetramin dargestellt und dessen charakteristische Reaktionen benutzt[2]).

b) Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung wurde nach Romijn[3]) zu einem abgemessenen (50 ccm) Volumen der Flüssigkeit $^{1}/_{10}$ n.-Jodlösung im Ueberschuss gefügt und mit Natronlauge bis zum Auftreten der Gelbfärbung versetzt, nach einer Viertelstunde angesäuert und das freie Jod mit $^{1}/_{10}$ n.-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$CH_2O + J_2 + H_2O = HCOOH + 2\,HJ^{4)}.$$

Die Resultate sind sehr genau und übereinstimmend; die Methode wird in der vor kurzem erschienen Arbeit von Friedr. Auerbach[5]) als zuverlässig empfohlen unter Beobachtung einiger Vorsichtsmaassregeln, die ich als selbstverständliche stets berücksichtigt habe. Auf keinen Fall darf Jodlösung und Alkali vor dem Formaldehydzusatz gemischt werden; ferner muss die Natronlauge rein sein und darf insbesondere keine mit Jod Jodoform bildende Substanzen enthalten, schliesslich ist nach Beendigung der Reaktion starkes Ansäuern zu vermeiden.

Die Gegenwart geringer Mengen von Wasserstoffperoxyd stört nicht, wenn nur schwach angesäuert wird. Denn die Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium durch Peroxyd tritt bei geringeren Konzentrationen des letzteren — und um solche handelt es sich hier stets — in schwach saurer Lösung so langsam ein, dass während der Titration keine nachweisbaren Fehler entstehen.

Die von Auerbach[5]) benutzte, verschiedentlich empfohlene Sulfitmethode zur Gehaltsbestimmung von Formaldehydlösung ist für die sehr verdünnten Lösungen nicht geeignet. Ebenso wenig lieferte mir die von Brochet und Cambier[1]) vorgeschlagene Methode, den Formaldehyd durch einen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin in Formaldoxim zu verwandeln und die in Freiheit gesetzte Salzsäure gegen Methylorange zu titrieren, übereinstimmende Resultate.

Wasserstoffperoxyd. Da Formaldehyd in saurer Lösung nicht mit Jod reagiert, konnte ausser der qualitativen Titansäurereaktion die Jodausscheidung aus schwach sauren Jodkaliumlösungen und die Titration gegen $^{1}/_{10}$ n.-Thiosulfat zur quantitativen und qualitativen Bestimmung benutzt werden.

Ozon liess sich im Gasgemisch durch Ueberführung der Gase in eine mit verdünnter Jodkaliumlösung gefüllte Hempelsche Pipette nachweisen; ausserdem verriet es sich in der Flüssigkeit durch die Gelbrotfärbung bei Zusatz einer alkalischen Lösung von *m*-Phenylendiamin, gemäss der Angabe von Erlwein und Weyl[2]).

Bei den geringen Mengen aller dieser Produkte, die in den Entladungsreaktionen auftreten, ist die Beachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln unerlässlich. Vor allen Dingen müssen die Reagentien zur Sicherheit gegen Fehlschlüsse sorgfältig gereinigt sein. Das Phenylhydrazin wurde kurz vor seinem Gebrauch im Vakuum destilliert und die Lösungen zu den Versuchen stets frisch angesetzt. Sie müssen farblos sein und dürfen beim Kochen, falls man in den angegebenen Reaktionen die Untersuchungsflüssigkeit durch Wasser ersetzt, keine Färbung zeigen. Bei allen qualitativen Versuchen wurden unter Anwendung von Wasser, bezw. der in der Lösung vorhandenen Bestandteile mit Ausnahme des Stoffes, über dessen Anwesenheit zu entscheiden war, Parallelversuche angestellt. Auf diese Weise konnten selbst sehr geringe Mengen Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd einwandfrei festgestellt werden.

II. Versuche.

Bei den Versuchen fand eine geringe Erwärmung statt, die durch die Temperatur der Schwefelsäure im Innenrohr gemessen wurde. Die Maximaltemperatur überstieg nie 40°. Nach Beendigung der Versuche, die im geschlossenen Elektrisator vorgenommen wurden, ist es nötig, mit der Gasentnahme zu warten, bis die Schwefelsäure sich wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hat.

Im verdunkelten Raume muss der Elektrisator von einem schwachen, kontinuierlichen, graugrünen bis bläulichen — je nach der Natur der Gase in der Farbennuance wechselnden —

1) Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. **51**, 42.
2) Siehe Romijn, Fres. Zeitschr. **36**, 44 (1897).
3) Fres. Zeitschr. **36**, 18 (1897).
4) S. Smith, Fres. Zeitschr. **39**, 60 (1900).
5) Studien über den Formaldehyd, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **22**, Heft 3 (1905).

1) Compt. rend. **120**, 449 (1895).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 3158 (1898).

diffusen Licht erfüllt erscheinen, in dem keine Funken überspringen, sondern nur eine undulierende Bewegung des Lichtes stattfindet. Wenn Funken überspringen, ist die Stromstärke in der Primärspule oder die Spannung der Arbeitsbatterie zu gross. Da im Laufe des Versuches leitende Stoffe (wie Ameisensäure) entstehen, die sich auf den Wandungen des Entladungsraumes niederschlagen und, als Elektroden wirkend, leicht Funkenbildung veranlassen, so ist es nötig, sich von Zeit zu Zeit von dem richtigen Gang der Entladung zu überzeugen und nötigenfalls die Reaktionsprodukte mit dem Füllwasser des Niveauglases herabzuspülen.

Ich lasse die Resultate in Tabellen folgen. Alle Analysenwerte sind in den Volumen, welche die Substanzen (auch Ameisensäure, Formaldehyd u. s. w.) im gasförmigen Zustande bei den Normalbedingungen einnehmen würden, angegeben. Auch die prozentischen Zusammenstellungen beziehen sich auf Volumprozente. Die Werte, die den Umrechnungen der nicht gasförmigen Produkte zu Grunde liegen, sind die folgenden:

1 ccm $^1/_{10}$ n.-Thiosulfat = 0,0015 g CH_2O
= 0,0034 „ H_2O_2.
1 ccm CH_2O wiegt 0,00134 g,
1 „ $HCOOH$ „ 0,00206 „
1 „ H_2O_2 „ 0,0015 g.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass auch die Gasanalysen zur Ermittlung der Menge nicht gasförmiger Produkte herangezogen werden können. Diese von Berthelot häufig gewählte Analysenmethode liefert natürlich nur dann brauchbare Resultate, wenn die qualitative Analyse eine vollständige ist und Mehrdeutigkeit der Rechnungsergebnisse ausgeschlossen ist. Das ist aber nur selten der Fall. Speziell bei der Kohlensäurezersetzung lässt sich in kürzeren Versuchen der Gehalt an Ameisensäure, dessen Gegenwart, ebenso wie das Fehlen von Formaldehyd festgestellt ist, aus der verschwundenen Kohlensäuremenge, die nicht mehr als Kohlenoxyd im Gase ist, ohne grösseren Fehler bestimmen. Liegen die Verhältnisse komplizierter, so können die Gasanalysen nur ergänzend eingreifen, wie es bei den betreffenden Versuchen angegeben wird.

Da bei fast allen Versuchen Kohlensäure, auch wenn sie in den Ausgangsmaterialien fehlte, entstand, so wurde das Elektrisatorwasser meist mit Kohlensäure gesättigt. Die durch die Abgabe oder Aufnahme dieses Gases durch Druck- und Temperaturschwankungen hervorgerufenen Fehler fielen nicht ins Gewicht, da die im unteren Teile des Elektrisators vorhandene abgeschlossene Wassermenge nur 2 bis 4 ccm betrug.

a) Kohlensäure und Wasser.

Die Ergebnisse einiger Versuche sind in Tabelle 1 (siehe unten) zusammengestellt.

Trotz der weit geringeren Stromstärke bei Gleichstrombetrieb ist die chemische Wirkung eine grössere als bei Wechselstrombetrieb. Dieser Effekt lässt sich bei allen vergleichbaren Versuchen feststellen.

Tabelle 2.
Volumprozentische Zusammenstellung der Resultate.

Nummer	CO	O_2	HCO_2H	H_2O_2
1	58,9	33,3	7,7	—
2	66,7	33,3	—	—
3	67,7	32,3	—	—
4	53,1	18,7	6,3	21,9
5	45,9	17,6	13,6	22,9
6	45,6	16,2	13,2	25,0

Die relativ grossen Schwankungen rühren teilweise von den unvermeidlichen Veränderungen der elektrischen Versuchsbedingungen her. Schon

Tabelle 1.

Nr.	Stromform	Ampere	Maximaltemperatur in Grad	Dauer	Angew. CO_2 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern					Bemerkungen
						CO	O_2	O_3	HCO_2H	H_2O_2	
1	Wechselstrom 110 Volt	8,6	40	2	39,9	2,3	1,3	—	0,3	—	Ameisensäure qualitativ nachgewiesen, aus Gasanalyse berechnet.
2	Desgl.	8,6	40	2	39,5	3,2	1,6	—	—	—	Ameisensäure nicht nachweisbar.
3	Desgl.	8,6	40	2	37,2	2,1	1,0	—	—	—	Desgl.
4	Gleichstrom	2,5	36	2	36,2	3,4	1,2	+	0,4	1,4	H_2O_2 titrimetrisch. $HCOOH$ qualitativ und aus Gasanalyse.
5	Desgl.	2,5	36	2	35,6	3,4	1,3	+	1,0	1,7	Desgl.
6	Desgl.	2,5	36	2	33,5	3,1	1,1	+	0,9	1,7	Die Ozonmenge war stets zur quantitativen Bestimmung zu gering.

die Abnutzung der Platinkontakte und ihre Einstellung gestatten nur eine ungefähre Konstanz der Bedingungen.

Um die Synthese des Formaldehyds aus feuchter Kohlensäure durch die Entladung zu erzielen, ist ein etwa achtstündiger Versuch mit Gleichstrom erforderlich. Freier Wasserstoff liess sich nicht nachweisen. Sehr geringe Mengen Wasserstoff sind aber äusserst schwierig in den Hempelschen Apparaten feststellbar.

Die Daten eines solchen, bei 2,2 Amp. durchgeführten Versuches sind die folgenden. Nach je 2 Stunden wurden die Kohlensäure erneuert und die Gase analysiert, die Reaktionsflüssigkeit aber erst nach Beendigung des ganzen Versuches untersucht.

Verarbeitete CO_2 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern				
	CO	O_2	$HCOOH$	$HCOH$	H_2O_2
188,2	17,8	2,2	3,2	0,8	4,5

Die Formaldehyd-Phenylhydrazinreaktion, die bei den vorhergehenden Versuchen ausgeblieben war, zeigte sich ganz deutlich, wenn auch schwach. Die quantitative Bestimmung geschah nach der Jodmethode. Wasserstoffperoxyd wurde gleichfalls titrimetrisch, die Ameisensäure als Baryumsalz bestimmt. Das Salz zeigte alle Reaktionen der Ameisensäure.

Die analytischen Daten sind die folgenden: Reaktionsflüssigkeit auf 250 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm zur Formaldehydbestimmung gebrauchten übereinstimmend je 0,15 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung; für 250 ccm mithin Verbrauch: 0,75 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung = 0,375 $^1/_{10}$ n.-CH_2O-Lösung = 0,001 125 g = 0,8 ccm.

50 ccm zur Wasserstoffperoxydbestimmung verbrauchten nach Jodkaliumzusatz und mehrstündigem Stehen im Dunkeln 0,4 ccm $^1/_{10}$ n.-Thiosulfat; 250 ccm verbrauchten also 2 ccm $^1/_{10}$ n.-Thiosulfat = 2 ccm $^1/_{10}$ n.-Peroxydlösung = 0,0068 g H_2O_2 = 4,5 ccm.

100 ccm wurden mit reinem Baryumkarbonat in das Baryumsalz verwandelt und gaben 0,0065 g des im Vakuum getrockneten Salzes; für 250 ccm also: 0,01625 g = 0,0066 g $HCOOH$ = 3,2 ccm. Die Bestimmung ist vielleicht etwas zu hoch, da der Formaldehyd mit der Zeit durch das Peroxyd zu Ameisensäure oxydiert wird.

Der mehrfach wiederholte Dauerversuch ergab, wie zu erwarten, Schwankungen in den Ausbeuten. Formaldehyd war stets mit voller Sicherheit nachzuweisen. Auf Ozon wurde nicht untersucht.

b) Kohlenoxyd und Wasser.

Tabelle 3 (siehe unten) gibt einige Versuchsresultate.

Die analytischen Daten sind: In Versuch 3 ergab die Formaldehydtitration

0,00262 g = 1,95 ccm CH_2O.

Es wurde an reinem, trockenem Baryumformiat erhalten:

0,021 g = 0,0085 g $HCOOH$ = 4,1 ccm.

In Versuch 4 ergab die Formaldehydtitration 0,003 g = 2,3 ccm CH_2O. Die Bestimmung des Baryumsalzes lieferte:

0,016 g = 0,0062 g $HCOOH$ = 3,0 ccm.

Vier weitere mit Gleichstrom bei 2,2 Amp. durchgeführte Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

Nr.	Dauer in Stunden	Angew. CO in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern				
			CO	CO_2	H_2	CH_4	H_2O_2
1	2	46,6	28,9	7,7	1,5	0,4	+
2	2	47,3	29,6	8,1	1,7	0,3	+
3	2	46,3	28,7	8,5	1,5	0,4	+
4	2	46,4	28,8	8,0	1,5	0,4	+

Die Reaktionsflüssigkeit blieb in allen vier Versuchen die gleiche. Die durch diesen achtstündigen Versuch erzielten Ausbeuten waren:

Tabelle 3.

Nr.	Stromform	Ampère	Dauer in Stunden	Angew. CO in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern							Bemerkungen
					CO	CO_2	H_2	CH_4	$HCOOH$	H_2CO	H_2O_2	
1	Wechselstrom 110 Volt	8,6	2	30,3	20,3	4,1	3,0	(?)	+	+	—	Ameisensäure und Formaldehyd qualitativ nachgewiesen.
2	Desgl.	8,6	2	36,1	25,3	5,7	2,1	(?)	+	1,1	—	Ameisensäure qualitativ, Formaldehyd jodometrisch bestimmt.
3	Gleichstrom	2,5	2	30,4	18,6	6,4	0,8	(?)	4,1	1,95	+	Ameisensäure als *Ba*-Salz, Formaldehyd jodometrisch bestimmt.
4	Desgl.	2,5	2	22,2	9,4	9,4	2,7	0,2	3,0	2,3	+	Desgl.

An Formaldehyd: **10,9** ccm (je 50 ccm der Lösung gebrauchten 1,95 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung; 250 ccm also 9,75 ccm = 4,87 ccm $^1/_{10}$ n.-CH_2O = 0,01461 g = 10,9 ccm).

An Ameisensäure: **12,4** ccm (100 ccm der Lösung gaben 0,0254 g Baryumsalz; 250 ccm also 0,0635 g = 0,0256 g $HCOOH$ = 12,4 ccm).

Die Wasserstoffperoxyd-Reaktion war schwach, aber sicher vorhanden. Ein Teil der stark eingeengten Lösung gab mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Wärme eine Abscheidung gelber Kristalle, die, wie aus den Versuchen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff ersichtlich, aus Glyoxalosazon bestanden. Der Schmelzpunkt lag bei 163°. Zum Umkristallisieren war die Ausbeute zu gering. Jedoch diente das charakteristische Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure zur genügenden Identifizierung. Glyoxalosazon löst sich mit olivengrüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, die beim Stehen oder Erwärmen in Hellbraun umschlägt. Rauchende Salzsäure färbt Glyoxalosazon ziegelrot und löst es gelb auf wie die meisten Osazone[1]). Das Auftreten geringer Mengen von Glykolaldehyd, der in diesem Falle die Bildung des Glyoxalosazons veranlasst, stört die Formaldehydbestimmung nach der Jodmethode nicht.

Wie vorsichtig man in der Verwendung der Gasanalysen sein muss, falls man nicht alle Reaktionsprodukte mit Sicherheit, qualitativ wenigstens, festgestellt hat, zeigt die Verwendung der Daten der letzten vier Versuche. Insgesamt waren angewandt 186,6 ccm CO, von denen 116 ccm wieder gewonnen wurden, also 70,6 ccm verbraucht waren. Von diesen 70,6 ccm sind 10,9 ccm als Formaldehyd, 32,3 als Kohlensäure, 1,1 ccm als Methan, 12,4 ccm als Ameisensäure, in Summa 56,7 ccm verbraucht. Der Rest von **13,9** ccm muss also anderen Reaktionen gedient haben. Den im Gasgemisch vorhandenen 32,3 ccm CO_2 entsprechen nach der Gleichung

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

32,3 ccm H_2 von denen 6,2 ccm noch vorhanden, 3,3 ccm nach der Gleichung

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

zur Methan- und Wasserbildung und 10,9 ccm zur Formaldehydbildung verbraucht, in Summa also 20,4 ccm nachgewiesen sind. Ein Rest von **11,9** ccm H_2 ist mithin gleichfalls für andere Reaktionen benutzt worden. Die nahe Uebereinstimmung der beiden Defizit legt es nahe, sie auf Kosten der Gleichung:

$$2CO + 2H_2 = CH_2OH \cdot COH,$$

also der Glykolaldehydbildung zu setzen.

Stellt man diese Restwerte für Kohlenoxyd und Wasserstoff mit 12,9 ccm $(CO + H_2)$ in Rechnung, so geben die letzten vier Versuche insgesamt folgende Resultate an Reaktionsprodukten:

CO_2 : 32,3 ccm, H_2 : 6,2 ccm, CH_4 : 1,1 ccm, CH_2O : 10,9 ccm, $HCOOH$: 12,4 ccm, $(CO + H_2)$: 12,9 ccm; oder in Volumprozenten:

CO_2	42,6 %
H_2	8,2 %
CH_4	1,5 %
CH_2O	14,4 %
$HCOOH$	16,3 %
$(CO + H_2)$	17,0 %

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, stimmen die Einzelwerte der Gasanalysen gut überein.

c) Kohlensäure, Wasser und Sauerstoffdepolarisator.

Je 1 g der Depolarisatoren wurde in 10 ccm Aether gelöst und die ätherische Lösung in den reinen und trocknen Elektrisator gebracht, dessen Wandungen durch geeignete Bewegung möglichst vollständig benetzt wurden. Dann liess man den Aether langsam abfliessen und trocknete durch einen Wasserstoffstrom. Der Salicylaldehyd blieb als dünne Oelhaut, die Pyrogallussäure als rein weisser Belag, das Chlorophyll (purissimum von Merck) als grüne, durchscheinende Haut auf den Wandungen. Um ein Auflösen der Depolarisatoren zu verhindern, wurde der Elektrisator von oben mit gasförmiger Kohlensäure durch längeres Durchleiten gefüllt. Dann liess

1) S. E. Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23**, 2121 (1890).

Tabelle 5.

Nr.	Stromform	Ampère	Dauer in Stunden	Sauerstoff-depolarisator	Angewandte CO_2 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern		Bemerkungen
						CO	O_2	
1	Wechselstrom	8,6	2	—	35	1,3	1,0	Ameisensäure qualitativ nachgewiesen.
2	Desgl.	8,6	2	—	35	1,4	0,7	Desgl.
3	Desgl.	8,6	2	Salicylaldehyd	35	4,2	—	Desgl.
4	Desgl.	8,6	2	Pyrogallussäure	35	3,7	—	Ameisensäure und Formaldehyd qualitativ nachgewiesen.
5	Desgl.	8,6	2	Chlorophyll	35	3,0	—	Desgl.

man durch den unteren Dreiweghahn einige Kubikcentimeter mit Kohlensäure gesättigten Wassers in den kugelförmig erweiterten Raum des Elektrisators treten, den Ueberdruck an Kohlensäure entweichen und die Entladung im geschlossenen Apparat einwirken. Der Salicylaldehyd zeigte nach beendigter Einwirkung deutliche Kristalle von Salicylsäure, die Pyrogallussäure färbte sich im Laufe der Reaktion braun, das Chlorophyll zeigte keine charakteristische äussere Veränderung. Die Reaktionsprodukte wurden in gewohnter Weise entnommen; die wässerige Flüssigkeit destilliert und im Destillate die qualitativen Reaktionen vorgenommen. Die Flüchtigkeit des Salicylaldehyds erschwerte die Erkennung des Formaldehyds, so dass hier die bestimmte Angabe fehlt. Diese ganze Versuchsreihe ist nur als eine vorläufige zu betrachten, da die Apparatur nicht besonders geeignet war. Die experimentellen Ergebnisse finden sich in Tabelle 5 auf S. 297.

d) Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff.

Diese Versuche schliessen sich insofern den vorhergehenden an, als der Wasserstoff nicht nur als Komponent der Formaldehydbildung, sondern gleichzeitig als Sauerstoffdepolarisator auftritt (siehe Tabelle 6).

Die Gasanalysen gestatten hier einen einigermaassen sicheren Schluss auf die Menge der Ameisensäure, da andere als die angegebenen Produkte nicht in nachweisbarer Menge entstanden sind. Betrachtet man als primären Vorgang lediglich die Zersetzung der Kohlensäure, so sind im ersten Versuch 8,6 ccm CO_2 in 8,6 ccm $CO + 4{,}3$ ccm O_2 zerfallen. Da das Gasgemisch sauerstofffrei ist, müssen mithin 8,6 ccm H_2 zur Wasserbildung verbraucht sein. Da die Gesamtabnahme des Wasserstoffs 9,4 ccm beträgt, so sind 9,4 — 8,6 = 0,8 ccm zur Formaldehydbildung verwandt, was mit der Titration übereinstimmt. Von den 8,6 ccm Kohlenoxyd, die primär entstanden sind, dienten 0,8 ccm der Formaldehydbildung, 1,7 ccm sind als CO vorhanden, es bleiben also für die Reaktionen

$$CO + H_2O = HCOOH$$

noch 8,6 — (0,8 + 1,7) = **6,1** ccm $HCOOH$.

In ähnlicher Weise berechnet sich für den zweiten Versuch eine Ausbeute von **4,5** ccm Ameisensäure, die wahrscheinlich noch zu hoch ist, da das Auftreten sehr geringer Mengen Wasserstoffperoxyd und Methan die Werte verschiebt.

Um zuverlässigere Daten zu erhalten, wurde ein zehnstündiger Dauerversuch mit Gaserneuerung und Analyse nach je 2 Stunden unter Gleichstrombetrieb (2,1 Amp.) angestellt.

Tabelle 7.

Nr.	Anfangsgas		Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern			
	CO_2 in Kubikcentimetern	H_2 in Kubikcentimetern	CO_2	H_2	CO	CH_4
1	22,7	26,3	17,9	15,4	4,1	0,9
2	23,0	25,5	17,5	13,2	5,0	1,0
3	23,1	25,1	18,3	14,8	4,1	0,8
4	25,0	26,0	19,4	15,6	4,1	0,9
5	24,9	26,1	19,1	14,6	4,4	0,8

Die aus allen fünf Versuchen resultierende Reaktionsflüssigkeit gab starke Formaldehyd- und Ameisensäurereaktionen, hingegen mit essigsaurem Phenylhydrazin nur Trübung, keinen Niederschlag. Die Formaldehydtitration ergab für 50 ccm einen Verbrauch von 1,30 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung; für 250 ccm 6,5 ccm = 3,25 ccm $^1/_{10}$ n.-CH_2O-Lösung = 0,0096 g = **7,1** ccm.

100 ccm der Lösung lieferten 0,0126 g *Ba*-Salz, für 250 ccm also 0,0315 g = 0,0127 g $HCOOH$ = **6,2** ccm.

Die Formaldehydbildung ist also hier, vielleicht infolge der abweichenden Stromverhältnisse, gegenüber den Versuchen der Tabelle 6 mehr in den Vordergrund getreten.

Ein zweiter Dauerversuch von 10 Stunden unter denselben elektrischen Bedingungen mit Gaserneuerung nach je 2 Stunden wurde mit einem Ueberschuss von Wasserstoff angestellt, um zu prüfen, ob auch in Gegenwart von Wasser die von Berthelot beobachteten kohlenhydratähnlichen Substanzen auftreten. Die Gleichung

$$CO_2 + 2H_2 = CH_2O + H_2O$$

erfordert zudem ein doppelt so grosses Wasserstoffvolum, wie Kohlensäurevolum, so dass trotz der mannigfachen Zwischenreaktionen eine bessere Ausbeute an Formaldehyd, bezw. Glykolaldehyd zu erwarten war. Diese Annahmen erfüllten sich nicht. Essigsaures Phenylhydrazin rief, wie

Tabelle 6.

Nr.	Stromform	Ampère	Dauer in Stunden	Anfangsgas		Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern							Bemerkungen
				CO_2 in Kubikcentimetern	H_2 in Kubikcentimetern	CO_2	H_2	CO	O_2	HCO_2H	H_2CO	H_2O_2	
1	Wechselstrom 110 Volt	8,6	2	16,9	16,3	8,3	6,9	1,7	—	+	0,8	—	Formaldehyd jodometrisch, Ameisensäure qualitativ.
2	Gleichstrom	2,5	2	17,0	17,0	8,6	7,5	2,8	—	+	0,8	+	Desgl.

bei der vorhergehenden Versuchsreihe, nur eine Trübung hervor.

Tabelle 8.

Nr	Ausgangsgas CO_2 in Kubikcentimetern	Ausgangsgas H_2 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern CO_2	H_2	CO	CH_4
1	16,5	33,9	4,7	21,9	2,4	0,9
2	16,1	30,2	5,9	18,4	2,5	0,7
3	13,2	33,2	5,7	20,4	2,5	0,8
4	15,0	30,4	4,5	15,8	2,2	0,9
5	18,9	30,5	8,4	19,2	2,6	1,0

Die Kohlensäureabsorption ist erheblich gegen die des letzten Versuches gestiegen, während der Wasserstoffverbrauch keine wesentlichen Aenderungen aufweist; ebenso sind die Ausbeuten an Methan durchschnittlich die gleichen geblieben, der Gehalt an freiem Kohlenoxyd ist zurückgegangen. Ohne diese Schwankungen für bestimmte Reaktionen zu deuten, seien die arithmetischen Mittel der vergleichbaren Werte aus Tabelle 7 und 8 nebeneinander gestellt.

Tabelle 9.

Werte der Tabelle	CO_2-Verbrauch	H_2-Verbrauch	CO entstanden	CH_4 entstanden
7	5,3	11,1	4,3	0,9
8	10,1	12,3	2,4	0,9

e) Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff.

Bei diesen Versuchen findet eine so starke Kontraktion des Gasvolums statt, dass man, um annähernd gleichen Druck im Elektrisator zu halten, den unteren Dreiweghahn auf Kommunikation mit der geöffneten Bürette B (siehe Fig. 106) stellen muss. Wasserstoffperoxyd tritt nicht auf, wohl aber stets Kohlensäure, reichlicher Methan, Formaldehyd, Ameisensäure und Glykolaldehyd. Ich teile zunächst einige kürzere Versuche mit Wechsel- und Gleichstrombetrieb mit (siehe Tabelle 10).

Bei der Wichtigkeit dieser Kombination, die den eigentlichen Ausgangspunkt der Formaldehyd- und damit auch der Glykolaldehydbildung vorstellt, und bei den widerspruchsvollen Resultaten, die gerade mit Wasserstoff und Kohlenoxyd erhalten worden waren, stellte ich eine grössere Anzahl von Dauerversuchen an, von denen ich zwei mitteile; der erste, achtstündige, in der stets gewählten Form mit Gleichstrombetrieb bei 2,1 Amp. durchgeführte belehrt über die quantitativen Verhältnisse der Reaktionsprodukte, der zweite, zehnstündige, ebenso angestellte, über die Gegenwart des Glykolaldehydes.

Ich lasse zunächst die vier Gasanalysen des ersten und die fünf Gasanalysen des zweiten Versuches tabellarisch folgen:

Tabelle 11.

Nr.	Gasprobe	Ausgangsgas CO in Kubikcentimetern	Ausgangsgas H_2 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern CO	H_2	CO_2	CH_4	Absorbiert CO	Absorbiert H_2
1	*a*	23,1	27,6	5,9	16,6	2,9	1,7	17,2	11,0
1	*b*	24,6	24,8	5,9	13,4	2,5	1,7	18,7	11,4
1	*c*	23,4	27,8	7,7	16,4	3,4	1,6	15,7	11,4
1	*d*	23,6	26,6	5,5	14,4	2,5	1,7	18,1	12,2
2	*a*	26,4	26,7	9,3	16,2	3,6	1,6	17,1	10,5
2	*b*	25,2	27,3	8,7	16,6	4,5	1,6	16,5	10,7
2	*c*	25,6	27,9	8,6	17,4	3,6	1,9	17,0	10,5
2	*d*	25,0	28,5	7,1	18,2	2,6	2,0	17,9	10,3
2	*e*	25,8	27,5	7,2	16,4	4,1	1,9	18,6	10,1

Die Reaktionsflüssigkeit des ersten Versuches diente der Formaldehyd- und Ameisensäurebestimmung.

Je 50 ccm gebrauchten übereinstimmend 3,5 ccm $^1/_{10}$ n.-Jodlösung; mithin 250 ccm 16,5 ccm $= 8{,}25$ ccm $^1/_{10}$ n.-$CH_2O = 0{,}02475 =$ **18,5** ccm.

100 ccm gaben 0,0325 g ameisensaures Baryum, woraus für 250 ccm folgt 0,08125 g $= 0{,}0328$ g $HCOOH =$ **15,9** ccm.

Essigsaures Phenylhydrazin erzeugte auf dem Wasserbade alsbald die Abscheidung eines gelben, kristallinischen Osazons. Es wurde zunächst festgestellt, dass Formaldehyd in den entsprechenden Konzentrationen überhaupt keinen Niederschlag gibt; bei höherer Konzentration entsteht in wässeriger Lösung bekanntlich kein

Tabelle 10.

Nr.	Stromform	Ampère	Dauer in Stunden	Ausgangsgas CO in Kubikcentimetern	Ausgangsgas H_2 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern CO	H_2	CO_2	$HCOOH$	H_2CO	CH_4	H_2O_2	Bemerkungen
1	Wechselstrom 110 Volt	8,6	2	16,1	18,6	2,4	5,6	1,2	+	+	+	—	+ = Qualitativ nachgewiesen.
2	Desgl.	8,6	2	19,2	20,2	3,6	14,8	2,8	4,6	+	+	—	Ameisensäure als *Ba*-Salz bestimmt.
3	Gleichstrom	2,5	2	14,2	15,9	2,5	12,1	3,0	+	2,8	+	—	Formaldehyd jodometrisch bestimmt.

Glyoxalosazon, sondern das Anhydroformaldehydphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 185°[1]). Glyoxal war nicht zugegen, wie das Ausbleiben der charakteristischen Reaktionen bewies. Hingegen konnte in besonderen Versuchen die Gegenwart von Glykolaldehyd mit Sicherheit festgestellt werden. Beim Eindampfen der wässerigen Reaktionsflüssigkeit im Vakuum bei 40° hinterblieb eine schwach gelb gefärbte sirupöse Masse, die Fehlingsche Lösung bei Zimmertemperatur reduzierte, mit Alkalien in der Wärme sich gelb färbte und durch Bromwasser zu Glykolsäure oxydiert wurde. Nach der Vorschrift von E. Fischer und Landsteiner[2]) wurde Tetrose, bezw. ihr Osazon dargestellt (Schmelzpunkt 166°) und nach Fentons[3]) Angabe die Hexose und ihr Osazon (β-Acrosazon). Das Glyoxalosazon, das nach dem Einengen der Lösungen aus mehreren Dauerversuchen gewonnen wurde, kristallisierte aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen Blättern und zeigte nach einmaliger Kristallisation den Schmelzpunkt 166°. Weiteres Umkristallisieren verbot sich durch die schlechte Ausbeute. Das Osazon zeigte die charakteristischen, schon erwähnten Reaktionen gegen konzentrierte Säuren und gab bei der Analyse stimmende Werte:

Angewandte Substanz: 0,0928 g. Erhalten CO_2; 0,2390 g H_2O: 0,0546 g.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden
C: 70,6 %	C: 70,24 %
H: 5,9 %	H: 6,5 %

Ferner wurde zum direkten Vergleich aus Formaldehyd und Phenylhydrazin nach von Pechmanns[4]) Vorschrift in stark essigsaurer Lösung das Glyoxalosazon dargestellt und die Identität mit dem durch die Entladung gewonnenen Produkte bestätigt. Schliesslich wurde durch *p*-Nitrophenylhydrazin aus der Reaktionsflüssigkeit das rote Glykolaldehyd-*p*-Nitrophenylosazon gewonnen, das nach dem Auskochen mit verdünntem Alkohol entsprechend den Angaben von Wohl und Neuberg[5]) über 300° schmilzt und mit alkoholischem Alkali eine tiefblaue Färbung gibt.

Ich gebe diese Nachweisreaktionen für Glykolaldehyd etwas ausführlicher an, weil die Erkennung des Glykolaldehydes bei den später zu besprechenden Alkoholversuchen erhebliche Mühe erforderte. Zur quantitativen Bestimmung des in der Lösung nachgewiesenen Kohlenhydrates wurde die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft und im Vakuum bei 100° getrocknet. Dabei geht aber der Glykolaldehyd zum grössten Teile in β-Acrose über und so wurde dieses Kohlenhydrat zuerst[1]) als primäres Produkt angesprochen, bis die schwankenden Analysendaten — die Acrose enthält bei kürzerem Erwärmen ausser unverändertem Glykolaldehyd nach den Mitteilungen Fentons noch Tetrose — die Gewinnung des Osazons aus der Lösung veranlassten, wobei als Hauptprodukt kein Hexaosazon, sondern eben das Glyoxalosazon resultierte.

Die Empfindlichkeit des Glykolaldehyds und seine, zwar nicht grosse, Flüchtigkeit beim Eindampfen machte die quantitative Bestimmung illusorisch, und ich begnügte mich meist damit, die Ausbeute an Glyoxalosazon zu ermitteln. Zu dem Zwecke wurde die Reaktionsflüssigkeit des zweiten Versuchs, auf dessen Beschreibung ich mich beschränke — die Ausbeuten blieben unter gleichen Bedingungen nahezu die gleichen — von dem ursprünglichen Volum (200 ccm) auf etwa 75 ccm auf dem Drahtnetz eingeengt und zu der abgekühlten Flüssigkeit 10 ccm einer zehnprozentigen Lösung von reinem salzsaurem Phenylhydrazin mit einem Zusatz von 15 Prozent Natriumacetat gefügt, der Kolben fest verschlossen und 36 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit hat sich das Osazon als hellgelber, kristallinischer Niederschlag abgeschieden. Erwärmen des Filtrates ruft nur noch Trübung hervor. Die Substanz wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit warmem und kaltem Wasser sehr gründlich ausgewaschen und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge des so erhaltenen Osazons, das den Schmelzpunkt 165° zeigte und fast rein war, betrug 0,0882 g. Diese Menge entspricht bei quantitativem Verlauf der Osazonbildung 0,0222 g Glykolaldehyd (8,2 ccm). In einem zweiten unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuch von derselben Dauer wurde die Reaktionsflüssigkeit bei 40° im Vakuum zur Trockne gebracht und im Vakuum über Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen. Der gelbliche, sirupöse Rückstand wog 0,0248 g, gab aber nur 0,0258 g unlösliches Osazon, so dass sichere Schlüsse auf die Menge des entstehenden Glykolaldehydes nicht zu ziehen sind.

f) Nebenreaktionen.

Die weiteren Versuche sind nur mit Gleichstrombetrieb durchgeführt.

1. Methan und Wasser.

Das Methan erleidet im wesentlichen zwei Zersetzungen; es spaltet Wasserstoff ab und geht dabei in höhere Kohlenwasserstoffe, bei meinen Versuchen in Aethan über. Dieser Vor-

1) Tollens, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 3300 (1885).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 2553 (1892).
3) Chem. Soc. Journ. **71**, 375 (1875).
4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 2459 (1897).
5) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 3107 (1900).

1) Z. f. Elektroch. **11**, 745 (1905).

gang ist für das den Untersuchungen zu Grunde liegende Problem unwesentlicher als der zweite, unter Mitwirkung des Wassers verlaufende, der zu Wasserstoff und Kohlenoxyd und damit einerseits zu allen zwischen diesen Stoffen möglichen Reaktionen, anderseits durch Wechselwirkung des überschüssigen Methans mit Kohlenoxyd zum Acetaldehyd führt. Jedoch verlaufen diese Umsetzungen recht langsam im Verhältnis zu der Abspaltung von Wasserstoff aus Methan, wie der folgende zweistündige Versuch zeigt.

Angew. CH_4 in Kubikcentimetern	Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern			
	CO_2	CO	H_2	$CH_4+C_2H_6$
36,5	—	2,2	34,25	9,7

Die Formaldehydreaktion war deutlich. Ameisensäure und Acetaldehyd waren nicht wahrnehmbar. Das Auftreten der Stoffe bei dieser Kombination ist aber durch die Versuche mit $(CO + H_2O)$ und $(CH_4 + CO)$ bewiesen.

2. Methan, Kohlensäure und Wasser.

Die Kohlensäure erleidet eine starke Reduktion, das Methan eine starke Zersetzung hauptsächlich nach den Formeln:

$$CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2$$

oder

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$$

$$CO + 3\,H_2 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2 + H_2O,$$

welche im Verein mit der Selbstzersetzung des Methans die grosse Menge freien Wasserstoffs und die erhebliche Formaldehydbildung erklären. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Methan und Kohlensäure zu Essigsäure:

$$CH_4 + CO_2 = CH_3 \cdot COOH$$

liess sich nicht erkennen. Dass sie aber in der Reaktionsfolge:

(1) $$CH_4 + CO = CH_3 \cdot CHO$$

(2) $$CH_3 \cdot CHO + CO_2 = CH_3 \cdot COOH + CO$$

auftritt, war leicht nachweisbar. Methan und Kohlenoxyd liefern, wie Losanitsch und Jovitschitsch[1]) angegeben, reichlich Acetaldehyd, und letzterer gibt mit Kohlensäure, wie ich feststellte, Essigsäure. Die Versuchsdaten finden sich unten in Tabelle 12.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 135 (1897); de Hemptinne, Bull. de l'Ac. roy. d. Belg. [3] **34**, 269 (1897) konstatierte nur das Auftreten einer Substanz mit Aldehydeigenschaften. Acetaldehyd entsteht nach ihm aus Aethan und Kohlenoxyd.

3. Formaldehyd und Wasser.

Sowohl wässerige Formaldehyd- wie Ameisensäure- und Essigsäurelösungen besitzen bei gewöhnlicher Temperatur einen so geringen Dampfdruck, dass die Versuche zweckmässig bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden. Es lag mir daran, die Umkehrbarkeit der Reaktionen überhaupt festzustellen, wobei auf die Uebereinstimmung der Versuchsbedingungen mit den der früheren Reaktionen im Interesse einer einfachen Apparatur und besserer Ausbeuten vorläufig weniger Wert gelegt wurde.

Der Apparat für diese Zersetzungen war der folgende (siehe Fig. 109):

Das Elektrisatorrohr hatte dieselben Dimensionen, wie das zuerst beschriebene, besass aber unten keine kugelförmige Erweiterung, sondern war auf einen Rundkolben von $^1/_4$ Liter Inhalt aufgeschliffen. Der obere Teil des Entladungsraumes trug seitlich einen Innenkühler, der mit einem kleinen, trichterförmigen Ansatz zum Entweichen der Gase oder zum Anschluss an die Vakuumpumpe versehen war. Durch Gummipfropfen und gebogenes Glasrohr wurden die Gase in einen Rezipienten oder in Hempelsche Büretten geleitet. Der Apparat erwies sich auch als geeignet, Dämpfe dauernd unter verdünntem Druck der Wirkung der stillen Entladung auszusetzen.

Fig. 109.

Man liess zunächst die Lösungen zum Sieden kommen, bis die Luft grösstenteils aus dem Elektrisator verdrängt war, und schaltete dann den Strom ein. Nachdem sich eine erheblichere Menge Gas entwickelt hatte, wurden Analysenproben aufgefangen.

Tabelle 12.

Angewandtes Gas in Kubikcentimetern		Reaktionsprodukte in Kubikcentimetern						Bemerkungen
CO_2	CH_4	CO_2	CO	H_2	$CH_4+C_2H_6$	CH_2O	$HCOOH$	
21,5	20	5,7	6,1	12,8	3,1	+	+	+ = qualitativ nachgewiesen.
30	30	14,6	13,3	21,8	4,1	7,6	+	Formaldehyd jodometrisch bestimmt.

50 ccm frisch destillierte Formaldehydlösung mit einem Gehalt von rund 8 % gaben in einer Probe von 49,8 ccm Gas, die im Laufe einer Stunde bei 2,1 Amp. aufgefangen wurden, folgende Daten:

CO_2 : 3,5 ccm, CO : 13,1 ccm, H_2 : 17,1 ccm, CH_4 : 2,6 ccm.

Es tritt also vornehmlich die Umkehrung der Reaktion ein, die zum Formaldehyd führt, und es schliessen sich weitere, leicht erklärliche Umsetzungen an:

(1) $CH_2O = CO + H_2$.

(2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

(3) $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$.

Da die letztere Reaktion nur untergeordnet auftritt, so ist unter Berücksichtigung der Gleichung (2) und der Tatsache, dass Methan sich leicht unter Abspaltung von Wasserstoff weiter zersetzt, das Ueberwiegen von freiem Wasserstoff verständlich. Die Lösung gab wegen des starken Formaldehydgehaltes keine sicheren Resultate; Glykolaldehyd war, wenn überhaupt, nur in Spuren entstanden.

4. Ameisensäure und Wasser.

Ueber das Verhalten der Ameisensäure ist das Nötige im theoretischen Teil gesagt. Ein Versuch, in dem eine zehnprozentige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre der Gleichstromentladung 2 Stunden ausgesetzt wurde, gab nur eine geringe Bildung gasförmiger Substanzen: CO_2 : 1,1 ccm, CH_4 : 1,4 ccm. Jedoch war kräftige Formaldehydreaktion vorhanden. Der Wasserstoff, der im Ueberschuss zugegen war, hatte die kleinen Mengen des entstandenen Kohlenoxyds in Formaldehyd und Methan übergeführt.

Als reine Ameisensäure im Rückflusselektrisator der Einwirkung der stillen Entladung ausgesetzt wurde, trat eine Umkehrung der synthetischen Reaktionen ein. Zum grössten Teile zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und Wasser, zum kleineren Teile in Kohlensäure und Wasserstoff. Bei dem kurzen Verweilen der Gase im Entladungsraum tritt eine weitere Umwandlung nicht in nachweisbarem Umfange auf. Die Resultate zweier Versuche mit Gleichstrom bei 2 Amp. sind die folgenden:

Nummer	Dauer der Gasentnahme in Stunden	CO in Kubikcentimetern	CO_2 in Kubikcentimetern	H_2 in Kubikcentimetern
1	1	11,1	3,0	3,2
2	1½	23,7	7,1	5,4

Nummer	In Volumprozenten		
	CO	CO_2	H_2
1	64,2	17,3	18,5
2	65,5	19,6	14,9

Wie bereits mehrfach erwähnt, führt die Addition von Methan und Kohlenoxyd zu Acetaldehyd, durch weitere Wasserstoffaufnahme zu Aethylalkohol. Diese Reduktion, die chemisch leicht ausführbar ist, konnte ich unter dem Einfluss der stillen Entladung noch nicht mit Sicherheit feststellen. Die Jodoformprobe ist hier zum Nachweis unbrauchbar; es ist notwendig, den Alkohol etwa durch Benzoylchlorid oder *p*-Nitrobenzoylchlorid in ein scharf charakterisiertes Derivat überzuführen. Das ist noch nicht geglückt, so dass ich zunächst diese Lücke offen lassend die Aufgabe in Angriff nahm, das Verhalten des Alkohols selbst zu untersuchen und vor allem festzustellen, ob aus ihm und Kohlensäure durch die stille Entladung eine Kohlenhydratsynthese eintritt.

Die Darlegung der bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate bildet den Inhalt des zweiten Teiles dieser Abhandlung.

Zweiter Teil.

I. Historisches.

Das Verhalten des Aethylalkohols. Der Dampf des Alkohols ist mehrfach unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung der stillen Entladung ausgesetzt worden. Nach Maquenne[1]) erhält man bei vermindertem Druck ein nach Aldehyd riechendes Gas, in dem Aethan, Aethylen, Acetylen, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure nachgewiesen werden konnten. Er ermittelte bei wechselnden Drucken folgende Ergebnisse:

	2 mm *Hg*	110 mm *Hg*
CO_2	2,2	0,0
CO	11,0	14,8
$C_2H_2 + C_2H_4$	14,0	
C_2H_6	30,1	19,8
H_2	42,6	65,4

Methan ist nicht angegeben; jedoch erscheint es mir nach de Hemptinnes und meinen Versuchen zweifellos, dass der gesättigte Kohlenwasserstoff zum grossen Teile aus Methan bestand, das Maquenne wohl unter den Zersetzungsprodukten nicht erwartet und dadurch übersehen hat. Jedenfalls ist aus seinen Versuchen der Eintritt der Reaktion:

$$CH_3 \cdot CH_2OH = CH_3 \cdot CHO + H_2$$

mit Sicherheit zu ersehen, da anders das Auftreten von Aldehyd gar nicht zu erklären ist. Da Aldehyd selbst hauptsächlich Methan und Kohlenoxyd liefert und letzteres reichlich entstanden ist, so muss auch ersteres im Gasgemisch entstanden sein, wie die Versuche mit reinem Acetaldehyd ergaben. Will man aber auch diesen als sekundäres synthetisches Pro-

1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 298 (1882); **40**, 61 (1883).

dukt auffassen, was sehr unwahrscheinlich ist, so bleiben seine Komponenten Methan und Kohlenoxyd.

De Hemptinne[1]) unterwarf Aethylalkoholdampf unter 15 mm Quecksilberdruck der Einwirkung elektrischer Schwingungen und erhielt folgende Daten:

Unzerlegter Alkohol: 3 %; CO_2 : 2 %, CO : 22 %, H_2 : 25 %, $C_2H_6 + CH_4$: 48 %.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in Gegenwart von Methan und Aethan bei längerer Versuchsdauer auftreten, fand er nicht. De Hemptinne gibt an: „Methan entsteht durch eine sekundäre Reaktion aus Aethan, ebenso wie eine Reihe weiterer fester und harziger Zwischenprodukte.“ Die unbewiesene Behauptung, dass Methan aus Aethan entsteht und das Uebersehen des stets auftretenden Acetaldehyds verleiten de Hemptinne zur Aufstellung der unrichtigen Zersetzungsgleichung:

$$C_2H_5OH = C_2H_6 + O.$$

Zunächst entsteht aus Methan leicht Aethan; denn ersteres spaltet leicht Wasserstoff ab und geht direkt in Aethan oder in ungesättigte Kohlenwasserstoffe über, die zum Teil zu Aethan reduziert werden; dieses wird dann in ähnlicher Weise weiter zersetzt[2]).

Zur Stütze seiner Ansicht, die das intermediäre Auftreten von freiem Sauerstoff erfordert, unterwarf de Hemptinne weiter Alkoholdampf erst in Gegenwart von Phosphor, dann ohne Phosphor der Einwirkung der stillen Entladung. Im ersten Versuch erhielt er 7 % CO und 65 % H_2; im zweiten 15 % CO und 20 % H_2; er erklärt die Abnahme der Kohlenoxydmenge in der ersten Anordnung dadurch, dass der freie, von der Molekel abgetrennte Sauerstoff zum Teil vom Phosphor gebunden wurde. Leider gibt de Hemptinne nur die prozentische Zusammensetzung der Gase an, während zum Vergleich gerade die wirklichen, unter denselben Bedingungen erhaltenen Kohlenoxydmengen maassgebend sind. In der veröffentlichten Form sagen die Daten überhaupt nichts über den Reaktionsgang aus; denn die starke Anreicherung an freiem Wasserstoff im Phosphorversuch genügt natürlich, um den prozentischen Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen erheblich herabzusetzen. Trägt man nur der Steigerung an freiem Wasserstoff Rechnung, so ist die einzige Konsequenz der Versuche, dass ohne Phosphor mehr Wasserstoff verbraucht wird, als mit Phosphor. Ob aber Sauerstoff frei auftritt oder nicht, bleibt ganz unentschieden, da Phosphor, ebenso wie Wasserstoff, unter dem Einfluss der Entladung sauerstoffhaltige Verbindungen reduzieren kann. Das Verhalten des Acetons, das nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_2H_6 + CO$$

zerfällt und mit und ohne Phosphor die gleichen Resultate liefert, kann nicht als Beweismaterial für das Auftreten freien Sauerstoffs bei der Alkoholzersetzung verwendet werden. Denn das Aceton liefert eben keine sauerstoffhaltigen, durch Wasserstoff oder Phosphor reduzierbaren Substanzen. Da ausserdem von de Hemptinne noch feste und harzige Zersetzungsprodukte aus Alkohol gewonnen wurden, so dürften seine Versuche überhaupt für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes ungeeignet sein, zumal das wesentliche Zwischenprodukt, der Acetaldehyd, übersehen ist.

Die Versuche Berthelots[1]) über die Zersetzung des Alkohols in Gegenwart von Stickstoff seien hier nur erwähnt, da der Schwerpunkt dieser Untersuchungen in der Stickstoffabsorption durch den Alkohol liegt.

Acetaldehyd. Bezüglich des Verhaltens des Acetaldehyds ist zu bemerken, dass derselbe, wie er nach den Angaben von Losanitsch und Jovitschitsch[2]) aus Kohlenoxyd und Methan entsteht, so auch nach de Hemptinne[3]) wieder durch die Entladung in diese beiden Komponenten gespalten wird. Die Gegenwart des Methans gibt dann weiter zur reichlichen Wasserstoffbildung Veranlassung.

Die Spaltung des Acetaldehyds erklärt ohne weiteres die Methanbildung bei der Zersetzung des Aethylalkohols durch die dunkle Entladung.

Essigsäure. Ausser Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd erhielt aus ihr de Hemptinne[3]) unter dem Einfluss der elektrischen Schwingungen noch gesättigte Kohlenwasserstoffe und Acetylen, und zwar in folgenden Verhältnissen:

$$CO_2 : 22\,\%,\ C_nH_{2n} : 50\,\%,\ CO : 10\,\%,$$
$$C_nH_{2n+2} + H_2 : 18\,\%.$$

In der theoretischen Besprechung meiner Resultate wird gezeigt werden, dass der von de Hemptinne angenommene Vorgang:

$$CH_3 \cdot COOH = C_2H_4 + O_2$$

ebenso unwahrscheinlich ist, wie der von ihm für die Alkoholzersetzung gegebene.

II. Eigene Ergebnisse.

A) Theoretisches.

Wie in den allgemeinen Bemerkungen über die stille Entladung auseinandergesetzt wurde, spielen sich exothermische und endothermische Reaktionen nebeneinander ab. Während die

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 288 (1898).
2) Siehe Berthelot, Compt. rend. **82**, 1360 (1870); Compt. rend. **126**, 561 (1898).

1) Compt. rend. **126**, 616 (1898).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 135 (1897).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 294 (1897); siehe auch Berthelot, Compt. rend. **126**, 567 (1898).

synthetischen Vorgänge, wie die Ozon-, die Formaldehyd-, die Ameisensäurebildung durch die speziellen Eigenschaften der stillen Entladung bedingt und ermöglicht sind, verläuft ein grosser Teil der Zersetzungen und Spaltungen durch die Entladung in derselben Weise, wie bei sehr hoher Temperatur, worauf bereits Berthelot[1]) hingewiesen hat. Es bieten deshalb die pyrogenen Prozesse in einigen Beziehungen Anhaltspunkte zur Deutung der durch die stille Entladung hervorgerufenen.

Durch die im historischen Teile erwähnten Versuche und durch meine eigenen ergibt sich, dass Aethylalkohol primär hauptsächlich im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH_2\,OH = CH_3 \cdot CHO + H_2$$

zerfällt und der Aldehyd weiter in Methan und Kohlenoxyd gespalten wird:

$$CH_3 \cdot CHO = CH_4 + CO.$$

Das untergeordnete Auftreten von Aethan und Aethylen ist leicht aus der weitergehenden Zersetzung des Methans verständlich, die auch den Ueberschuss an freiem Wasserstoff veranlasst.

Ipatiew[2]) hat nun für die pyrogene Zersetzung des Aethylalkohols bei 600° in Gegenwart von Zink und Messing als ersten Vorgang gleichfalls die Spaltung in Aldehyd und Wasserstoff nachgewiesen und weiter gezeigt, dass Aldehyd in einem eisernen Rohre hauptsächlich in Methan und Kohlenoxyd zerfällt, während Aethylen und freier Wasserstoff als Nebenprodukte auftreten. In Gegenwart von Graphit[2]) oder Thonerde[3]) fand Ipatiew einen andern Gang der pyrogenen Zersetzung:

$$CH_3 \cdot CH_2\,OH = C_2H_4 + H_2O.$$

Ob die Aethylenbildung durch die stille Entladung im Sinne dieser Gleichung auftritt oder nur durch die Methanspaltung veranlasst ist, bleibt unentschieden. Der letztere Prozess findet, wie experimentell aus dem Verhalten des Methans bewiesen, sicher statt. Es ist möglich, dass auch der andere in untergeordnetem Maasse auftritt.

Lässt man die stille Entladung in Gegenwart von wässerigem Alkohol längere Zeit wirken, so unterliegen die Reaktionsprodukte, speziell Methan und Kohlenoxyd, weiteren, schon besprochenen Umsetzungen, die für den Verlauf von maassgebender Bedeutung sind. Das Kohlenoxyd erzeugt mit Wasser Kohlensäure und Wasserstoff; Methan und Kohlensäure setzen sich weiter hauptsächlich in Kohlenoxyd und Wasserstoff um:

$$CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2,$$

wie aus den bereits mitgeteilten Versuchen (siehe S. 301) hervorgeht.

Als wässeriger Alkohol unter einer Kohlensäureatmosphäre den elektrischen Schwingungen ausgesetzt wurde, erhielt ich einen Zucker, und zwar β-Acrose, die aber erst sekundär aus Glykolaldehyd entstanden war. Glykolaldehyd bildet sich, wie gezeigt wurde, in beträchtlicher Menge, wenn die Entladung auf ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff einwirkt. Es lag daher die Annahme nahe, dass dieselben Komponenten aus der Alkohol-Kohlensäuremischung die Synthese bewirken. Freilich liefert bereits Alkohol für sich Kohlenoxyd und Wasserstoff; es scheint aber, dass ihre Konzentration im Entladungsraum eine vorherrschende sein muss, um die Glykolaldehydbildung in erheblicherem Umfange zu ermöglichen. Jedenfalls erhielt ich aus Alkohol allein ebenso wenig, wie aus Kohlensäure allein und Kohlensäure und Wasserstoff Glykolaldehyd, obgleich auch hier die Komponenten auftreten.

Da bei der Alkoholzersetzung Wasserstoff in grosser Menge frei wird, so war zu versuchen, ob Kohlenoxydzusatz an Stelle der Kohlensäure gleichfalls zum Glykolaldehyd führt. Das Experiment fiel positiv aus. Ebenso musste wässeriger Acetaldehyd, der nach der Spaltung in Methan und Kohlenoxyd durch weitere Zersetzung des Methans reichlich Wasserstoff liefert, zur Glykolaldehydbildung befähigt sein. Auch das ist der Fall, besonders wenn man die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs, die in Gegenwart geringer Mengen Kohlenoxyd in den Vordergrund tritt, noch durch Zusatz von Kohlenoxyd kompensiert.

Durch diese Vorversuche war entschieden, dass bei reichlicher Gegenwart der beiden Gase Kohlenoxyd und Wasserstoff Glykolaldehyd entsteht, und man konnte der Aufgabe näher treten, die Bildungsweise des Aldehyds aus Alkohol und Kohlensäure aufzuklären.

Die Frage erscheint sehr einfach. Die Kohlensäure wird zu Kohlenoxyd reduziert und der Alkohol stellt den Wasserstoff zur Verfügung. Es bleibt also nur nachzuweisen, welche Oxydationswirkungen der Sauerstoff der Kohlensäure ausübt. Aber bei näherer Ueberlegung zeigt es sich, dass durch die Eigenart der sich hier abspielenden Reaktionen die Glykolaldehyd- und damit eine Zuckersynthese trotz der weitgehenden Zersetzungen doch einen Zuckeraufbau aus Kohlensäure und Alkohol darstellt. Um diese Behauptung zu beweisen, ist der Nachweis zu führen, dass bei der Synthese auf je ein Molekül Alkohol ein Molekül Kohlensäure verbraucht wird und dass die verschwindenden Moleküle Alkohol und Kohlensäure vollständig in Zucker — oder, was dasselbe ist, in Glykolaldehyd, bezw. Formaldehyd — übergehen.

---

1) Essai de Mécanique chimique II, 380 (1879).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1047 (1902).
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 1990 (1903).

Bei der Kompliziertheit der Entladungsreaktionen und bei den ungleichen Geschwindigkeiten, mit denen sich Haupt- und Nebenvorgänge abspielen, ist es unmöglich, den Nachweis experimentell stöchiometrisch zu führen. Das allein lässt sich dartun, dass unter den vielen Reaktionen, die sich abspielen, diejenigen auftreten und stets vorhanden sein müssen, welche der Bruttogleichung:

$$2\, CH_3 \cdot CH_2OH + 2\, CO_2 = (CH_2O)_6$$

entsprechen.

Für die Entladungsreaktionen ist die Bildung des Zuckers, wie allgemein statt Glykolaldehyd oder auch Formaldehyd gesagt werden soll, gegeben durch die Kombination $(H_2 + CO)$. In diese Bestandteile müssen sich also experimentell Alkohol und Kohlensäure vollständig auflösen lassen. Glückt dieser experimentelle Beweis, so darf man meines Erachtens sagen, dass unter den Entladungsreaktionen die Zuckersynthese aus Alkohol und Kohlensäure enthalten, aber nicht isoliert ist. In wie weit ich in diesem Zuckeraufbau eine wirkliche Umkehrung der stofflichen Seite der alkoholischen Gärung sehe, wird an anderer Stelle erörtert.

Zunächst war es nötig, die Rolle des der Kohlensäure entstammenden Sauerstoffs festzustellen. Dass ein kleiner Teil der Kohlensäure durch den zunächst abgespaltenen, freien Wasserstoff reduziert wird, geht aus den Kohlensäure-Wasserstoffversuchen hervor, jedoch lehrt ein Blick auf die Versuchstabellen, um wie viel grösser die Reduktion der Kohlensäure in Gegenwart des Alkohols ist. Dieser selbst muss also als Sauerstoffdepolarisator wirken. Es könnte sein, dass ein Teil des Alkohols vollständig verbrannt würde, etwa zu Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Dann aber wäre eine Zunahme der beiden letzten Gase zu erwarten, während der Versuch eine regelmässige Abnahme in Bezug auf das ursprüngliche Volumen der Kohlensäure aufweist. Das Zersetzungsbild ist zweifellos das einer Reduktion der Kohlensäure und einer Absorption des entstandenen Kohlenoxyds. Ferner aber ist eine so weit gehende Oxydation des Alkohols durch die stille Entladung äusserst unwahrscheinlich, da, wie aus Harries[1]) Versuchen ersichtlich, das Ozon eine ganz eigentümliche Oxydationsfähigkeit gegen organische Substanzen zeigt, die gerade bei gegen Sauerstoff im allgemeinen sehr empfindlichen Phasen halt macht. Man wird also folgern müssen, dass der Alkohol oder eins der aus ihm entstehenden Produkte als Sauerstoffdepolarisator dient. Es liegen da verschiedene Möglichkeiten vor, die alle zu demselben Ergebnis führen.

1. Der Alkohol kann sogleich zu Glykolaldehyd oxydiert werden:

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 1934 (1903).

$$(1) \quad CH_3CH_2OH + CO_2 = CHO \cdot CH_2OH + (H_2 + CO),$$

oder

$$(2) \quad CH_3 \cdot CH_2OH + 2\, CO_2 = CHO \cdot CH_2OH + H_2O + 2\, CO,$$
$$H_2O + 2\, CO = CO_2 + (H_2 + CO).$$

Das Resultat bleibt in beiden Fällen die Auflösung von einem Molekül Alkohol und einem Molekül Kohlensäure in Glykolaldehyd und $(H_2 + CO)$, also im ganzen in Zucker. Ob eine solche direkte Wechselwirkung zwischen Alkohol und Kohlensäure unter den anderen Reaktionen auftritt, konnte nicht entschieden werden. Nach Versuchen von Otto[1]) wird Methan durch Ozon in Formaldehyd übergeführt, also eine Oxydation der Methylgruppe zur Aldehydgruppe ist möglich; ebenso ist es nach den wenigen Erfahrungen über die Ozonoxydation denkbar, dass die sonst leichter oxydable CH_2OH-Gruppe verschont bleibt. Aber ich lege dieser Deutung bei dem Mangel an experimentellen Stützpunkten kein Gewicht bei; nur erscheint mir die Erwähnung ihrer Möglichkeit notwendig.

2. Der Alkohol kann zu Acetaldehyd oxydiert werden. Da dieser stets primär auftritt, ist der experimentelle Nachweis hierfür nicht exakt zu erbringen. Leitet man ozonisierte Luft durch Aethylalkohol, so tritt Acetaldehyd in geringer Menge[2]) auf.

Die Formulierung dieses Vorganges ist die folgende:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + CO_2 = CH_3 \cdot CHO + H_2O + CO.$$

Betrachten wir die weiteren, experimentell durchgeführten Zersetzungen der rechten Seite, so finden wir abermals eine vollständige Auflösung in $(H_2 + CO)$, die Komponenten der Zuckersynthese:

$$(1) \quad CH_3 \cdot CHO + H_2O + CO = CH_4 + CO + H_2O + CO,$$
$$(2) \quad CH_4 + CO + H_2O + CO = CH_4 + CO + CO_2 + H_2,$$
$$(3) \quad (CH_4 + CO_2) + (CO + H_2) = (2\, CO + 2\, H_2) + (CO + H_2).$$

3. Ob Vorgang 1 oder 2 eintritt oder nicht, muss vorläufig unentschieden bleiben. Sicher aber ist die Oxydation des Alkohols und Aldehyds zu Essigsäure, die sich leicht in dem Reaktionsgemisch nachweisen lässt und nur in dieser Weise entstanden sein kann. Ich gehe gleich auf das Verhalten der Essigsäure noch näher ein; hier sei nur erwähnt, dass sie in meiner Versuchsanordnung hauptsächlich im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot COOH = 2\, CO + 2\, H_2,$$

also ebenso, wie Methan und Kohlensäure zerfällt. Damit ist bewiesen, dass auch dieser

1) Ann. chim. phys. [7], **13**, 77 (1898).
2) Siehe auch Otto, Ann. chim. phys. [7], **13**, 77 (1898).

Vorgang zu den Komponenten der Zuckerbildung führt:

$$(1)\quad CH_3 \cdot CH_2OH + 2\,CO_2 = CH_3 \cdot COOH + 2\,CO + H_2O,$$

$$(2)\quad CH_3 \cdot COOH + 2\,CO + H_2O = (2\,CO + 2\,H_2) + 2\,CO + H_2O,$$

$$(3)\quad (2\,CO + 2\,H_2) + 2\,CO + H_2O = (2\,CO + 2\,H_2) + (CO + H_2) + CO_2.$$

Also auf ein Molekül Alkohol ist ein Molekül Kohlensäure verbraucht worden.

Oder:

$$(1)\quad CH_3 \cdot CH_2OH + CO_2 = CH_3 \cdot CHO + H_2 + CO_2,$$

$$(2)\quad CH_3 \cdot CHO + CO_2 + H_2 = CH_3 \cdot COOH + (CO + H_2),$$

$$(3)\quad CH_3 \cdot COOH + (CO + H_2) = (2\,CO + 2\,H_2) + (CO + H_2).$$

Da der Eintritt aller dieser Umwandlungen unter dem Einfluss der stillen Entladung experimentell durchgeführt ist, so scheint mir damit der Beweis erbracht, dass in der grossen Zahl von Reaktionen, die sich abspielen, die Zuckersynthese aus Alkohol und Kohlensäure enthalten ist.

Ueber das Verhalten der Essigsäure ist noch einiges zu bemerken.

De Hemptinne[1]) gibt für seine mit Essigsäuredampf bei 15 mm Quecksilberdruck angeführten Zersetzungen folgende Daten:

$$CO_2 : 22\,\%, \quad C_nH_{2n} : 50\,\%, \quad CO : 10\,\%,$$
$$C_nH_{2n+2} + H_2 : 18\,\%.$$

Aus diesem Versuche folgert er, um die reichliche Aethylenbildung zu erklären, einen ähnlichen, unwahrscheinlichen Vorgang, wie er ihn für die Alkoholzersetzung angenommen hatte:

$$CH_3 \cdot COOH = C_2H_4 + O_2.$$

Bei meinen Versuchen in Gegenwart von Wasser erhielt ich nur eine ganz untergeordnete Bildung von Aethylen; die Hauptprodukte waren stets Kohlenoxyd und Wasserstoff, daneben Kohlensäure und gesättigte Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan, so dass die Zersetzung wesentlich nach der bereits verwandten Gleichung:

$$CH_3 \cdot COOH = 2\,CO + 2\,H_2$$

vor sich geht, über die Zwischenphase:

$$CH_3 \cdot COOH = CH_4 + CO_2.$$

So sind die Daten eines meiner Versuche mit 20 prozentiger wässeriger Essigsäure:

$$CO : 37{,}9\,\%, \quad H_2 : 25{,}2\,\%, \quad CO_2 : 17{,}4\,\%,$$
$$C_nH_{2n+2} : 15{,}9\,\%, \quad C_2H_4 : 3{,}7\,\%$$

Bei Anwendung konzentrierter Essigsäure bei 100° tritt Aethylen überhaupt nicht oder nur in Spuren auf, während der Zerfall in Methan und Kohlensäure, die bei dem schnelleren Durchgang der Gase durch den Entladungsraum des mit Rückflusskühlung versehenen Elektrisators weniger der weiteren Reaktion unterliegen, die Hauptprodukte bleiben. So erhielt ich im Gasgemisch: 36,3 % CO_2 und 31 % CH_4, in einem zweiten Versuch: 38,9 % CO_2 und 36,8 % CH_4.

Bei meinen früheren Versuchen über die pyrogene Zersetzung von Eisessig im Kohlelichtbogen [1]) waren die Resultate nur bezüglich des Verhältnisses der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe von den mit verdünnter Säure bei der Entladung erhaltenen abweichend:

$$CO : 35\,\%, \quad H_2 : 26\,\%, \quad CO_2 : 15{,}5\,\%,$$
$$C_nH_{2n+2} : 7\,\%, \quad C_nH_{2n} : 12\,\%.$$

Nach diesen Daten und den mit Acetylchlorid in Gemeinschaft mit M. Joist[2]) neuerdings erhaltenen, halte ich auch zur Erklärung der im Vakuum gewonnenen Ergebnisse von de Hemptinne eine andere Formulierung der Zersetzung des Eisessigs für möglich und wahrscheinlich.

Das Acetylchlorid zerfällt fast quantitativ nach der Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot COCl = 2\,CH_2 + 2\,HCOCl$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$C_2H_4 \qquad 2\,HCl + 2\,CO.$$

Analog würde die Essigsäure in der folgenden Weise zerfallen:

$$2\,CH_3 \cdot COOH = 2\,CH_2 + 2\,HCOOH$$
$$\swarrow \qquad \swarrow \quad \searrow$$
$$C_2H_4, \; 2\,H_2 + 2\,CO_2, \; 2\,CO + 2\,H_2O$$
$$\updownarrow \;\; \swarrow \qquad \searrow \;\; \swarrow$$
$$C_2H_6 \qquad\qquad CH_4$$

Dass die Ameisensäure sowohl in Kohlenoxyd und Wasser, wie in Kohlensäure und Wasserstoff durch die Entladung gespalten wird, ist in den betreffenden Versuchen des ersten Teiles der Arbeit nachgewiesen.

B) Experimentelle Ergebnisse.

I. Vorbemerkungen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche unterscheiden sich von den früheren durch die Bearbeitung der Reaktionsflüssigkeit, deren Beschaffenheit eine quantitative Bestimmung ihrer Bestandteile illusorisch macht. Bei Verwendung wässeriger Alkohol- und Aldehydlösungen sind die angegebenen Methoden der Formaldehyd- und Ameisensäureanalyse nicht anwendbar. Nur die Essigsäure lässt sich als Silbersalz quantitativ isolieren; jedoch erhielt ich so wenig übereinstimmende Werte, dass ich auf die Wiedergabe der Daten verzichte und mich mit der

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 293 (1893).

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 917 (1901).
2) Z. f. Elektroch. **11**, 941 (1905).

Mitteilung des qualitativen Nachweises der Produkte begnüge.

Die Gegenwart des Acetaldehyds, der bei Anwendung alkoholischer Lösungen neben Formaldehyd regelmässig auftritt, lässt sich am schärfsten durch den Geruch erkennen. Man destilliert zu dem Zweck von der auf 250 ccm gebrachten Flüssigkeit etwa 20 ccm ab, wodurch man eine zum Nachweis ausreichende Konzentrierung des Acetaldehyds erreicht. Farbenreaktionen und Reduktionsvermögen des Destillates können täuschen.

Zur Erkennung des Formaldehyds destilliert man aus einer Probe zunächst den Alkohol vollständig ab und fängt sodann, nachdem das Thermometer auf 100° gestiegen ist, etwa 20 ccm auf. In diesem lässt sich durch die charakteristische Phenylhydrazinprobe und Darstellung des Hexamethylentetramins die Gegenwart des Formaldehyds mit Sicherheit nachweisen.

Die Säuren gewinnt man in folgender Weise. Aus der Hauptmenge der Reaktionsflüssigkeit wird durch einen starken Dampfstrom der Alkohol mit den flüchtigen Säuren, einem Teile des Formaldehyds und eventuell Spuren von Glykolaldehyd abgetrieben, das Destillat mit Ammoniak neutralisiert und vollständig zur Trockne gebracht. Eine Probe der in wenig Wasser gelösten Ammoniumsalze prüft man in bekannter Weise auf Ameisensäure; einen anderen Teil behandelt man mit frisch gefälltem, kohlensaurem Silber oder Silberoxyd, bis das Filtrat keine Reduktionswirkung mehr zeigt und stellt durch Eindampfen das charakteristische Silberacetat dar, dessen Silbergehalt durch Analysen mehrfach kontrolliert wurde.

Ist Glykolaldehyd entstanden, so zeigt die mit Wasserdampf behandelte Flüssigkeit die Kohlenhydratreaktionen in ausgeprägter Weise. Bei den Versuchen sind unter dieser Bezeichnung die folgenden Reaktionen verstanden:

1. Reduktion Fehlingscher und Ostscher Lösung;

2. Rotfärbung mit Resorcin und Schwefelsäure;

3. Ausbildung einer blaugrünen Zone mit rötlicher Grenze bei Unterschichtung der mit alkoholischer α-Naphtollösung gemischten Reaktionsflüssigkeit mit konzentrierter Schwefelsäure;

4. Osazonbildung;

5. Rotfärbung des gelben Osazons durch konzentrierte Salzsäure.

Bezüglich der Gewinnung des Glykolaldehyds verweise ich auf die Angaben, die über die Verarbeitung der mit Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnenen Reaktionsflüssigkeit gemacht sind, und füge nur einige Ergänzungen hinzu.

Bei Anwendung wässeriger Alkohol- oder Aldehydlösungen enthält das Rohosazon in geringer Menge eine alkalilösliche Phenylhydrazinverbindung einer Säure, wahrscheinlich der Glykolsäure. Die bis zur neutralen Reaktion des Destillates mit Wasserdampf behandelte Reaktionsflüssigkeit behält dauernd eine saure Reaktion; diese nicht flüchtige Säure scheint die erwähnte Phenylhydrazinverbindung zu liefern. Ihre Natur konnte wegen ihrer sehr geringen Menge nicht festgestellt werden.

Zur Reinigung digeriert man das Osazon in gelinder Wärme mit verdünnter Natronlauge. Das schwach gelb gefärbte Filtrat gibt mit Säuren bei Anwendung von Alkohol keinen Niederschlag, bei Anwendung von Acetaldehyd aber hellbraune Flocken. Das durch Auswaschen von der Natronlauge befreite Osazon schmilzt nach einmaligem Kristallisieren aus verdünntem Alkohol meist bei 152° bis 154°. Nochmalige Kristallisation erhöht den Schmelzpunkt auf 164° bis 165°. Das so gereinigte Osazon gab bei der Verbrennung richtige Werte:

Angewandte Substanz: 0,0946 g,
CO_2 : 0,2438 g, H_2O : 0,0574 g.

berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:	gefunden:
C : 70,6 %	C : 70,2 %
H : 5,9 %	H : 6,3 %

Als zweiter Weg wurde die bereits erwähnte (siehe S. 300) Isolierung mit p-Nitrophenylhydrazin versucht. Setzt man zu der eingeengten Reaktionsflüssigkeit eine essigsaure Lösung dieser Substanz, so entsteht fast augenblicklich der rote Niederschlag des Osazons; die gewinnbare Menge ist grösser, als bei Verwendung von Phenylhydrazin. Jedoch ist die Reinigung eine weit schwierigere. Erstens bildet auch Formaldehyd mit p-Nitrophenylhydrazin eine schwer lösliche, gelbe Verbindung, die man in dem roten Niederschlag leicht erkennt, dann ist das Nitroosazon gegen Alkali empfindlich, so dass die Trennung von der Säureverbindung mit Natronlauge nicht durchführbar ist. Es blieb nichts übrig, als durch wiederholtes Auskochen mit wenig verdünntem Alkohol nach der Vorschrift von Wohl und Neuberg[1]) die leichter löslichen Verbindungen zu entfernen und das Osazon durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Toluol zu reinigen. Man erhielt so unter grossen Verlusten schliesslich das Glykolaldehyd-p-Nitrophenylosazon mit allen seinen Eigenschaften. Es empfiehlt sich daher mehr die Behandlung der Reaktionslösung mit Phenylhydrazin.

Wenn es auch nach den Eigenschaften des ungereinigten Osazons nicht ausgeschlossen ist, dass bereits durch die Entladung aus Formaldehyd und Glykolaldehyd ein höherer Zucker sich gebildet hat, so bleiben, wie aus der verhältnismässig grossen Menge des gewinnbaren reinen

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 3107 (1900).

Glyoxalosazons folgt, diese Kondensationen sehr untergeordnet. Die Dampfspannung des Glykolaldehyds und des Formaldehyds ist auch so gering, dass nennenswerte Reaktionen im Entladungsraum ausgeschlossen sind.

Die erwähnten Kohlenhydratreaktionen treten bei der geringen Flüchtigkeit des Glykolaldehyds im Destillat der Wasserdampfbehandlung schwach auf.

Nach der qualitativen Aufklärung der entstandenen Produkte interessierte bei den einzelnen Versuchen vornehmlich die Glykolaldehydbildung. Es wurden deshalb mit allen gewählten Kombinationen Versuche angestellt, die lediglich seiner Gewinnung dienten. Zu dem Zwecke verfuhr ich, unabhängig von der Zusammensetzung der Reaktionslösung und des verwendeten Gases stets in gleicher Weise. Unter Erneuerung des Gases nach je 2 bis 4 Stunden und Beibehaltung derselben Lösung im Elektrisator wurde der Versuch 10 bis 24 Stunden durchgeführt. Die abgelassene, durch das zum Ausspülen des Elektrisators benutzte Wasser vermehrte Flüssigkeit dampfte ich auf dem Drahtnetz schnell auf etwa 75 ccm ein und benutzte die abgekühlte Lösung zur Osazondarstellung. Eine kleine Probe diente zur Ausführung der Kohlenhydratreaktionen, die bei Verwendung von Alkohol und Kohlensäure nach einem drei- bis vierstündigen Versuch mit aller Deutlichkeit vorhanden sind.

II. Versuche.

a) Alkohol.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind nicht ohne weiteres mit meinen Resultaten vergleichbar, da sie unter anderen Versuchsbedingungen gewonnen sind. Maquenne und de Hemptinne arbeiteten mit niedrigen Drucken, Berthelot in Gegenwart von Stickstoff. Mir kam es darauf an, zunächst ein Bild der Alkoholzersetzung bei Atmosphärendruck unter Ausschluss anderer Bestandteile zu gewinnen, dann den Einfluss des Wassers und einiger Gase kennen zu lernen. Entsprechend den im theoretischen Teil gegebenen Erörterungen war es nötig, auch Acetaldehyd und Essigsäure zu untersuchen; über das Verhalten der anderen bei der Einwirkung der Entladung auf Alkohol auftretenden Substanzen ist bereits im ersten Teile dieser Arbeit berichtet.

Die Zersetzung des absoluten Alkohols wurde in dem mit Innenkühler und angeschliffenen Kölbchen versehenen Elektrisator, der bereits den Formaldehyd- und Ameisensäureversuchen gedient hatte, vorgenommen.

Die Resultate einiger Gasanalysen sind die folgenden:

Tabelle 1.

Nr.	Stromform	Amp.	Reaktionsgase in Kubikcentimetern				
			CO_2	CO	H_2	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}
1	Wechselstrom 110 Volt	6,5	0,2	1,6	27,8	7,9	3,2
2	desgl.	8,6	0,2	—	11,9	4,0	1,4
3	Gleichstrom	2,5	0,6	3,4	42,5	13,8	2,0

Tabelle 2.
Volumprozentische Zusammensetzung.

Nr.	CO_2	CO	H_2	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}
1	0,5	3,9	68,3	19,4	7,9
2	1,1	—	68,0	24,9	8,0
3	1,0	5,5	68,2	22,1	3,2

Mit Wechselstrombetrieb hatten sich in 2 Stunden etwa 50 ccm, mit Gleichstrombetrieb in 1 Stunde etwa 70 ccm Gas entwickelt. In allen Fällen war reichlich Acetaldehyd entstanden, so dass, wie die Gasanalysen weiter beweisen, der hauptsächliche Zerfall in dem Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH_2OH = CH_3 \cdot CHO + H_2$$

eintritt. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} bestanden vornehmlich aus Methan und Aethan; der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} war fast ausschliesslich Aethylen.

Die Spaltung des Acetaldehyds bleibt untergeordnet. Die geringe Menge Kohlenoxyd erklärt sich leicht aus dem grossen Ueberschuss von Wasserstoff, der das Kohlenoxyd grösstenteils zu Kohlenwasserstoff reduziert.

Zum Vergleich mit den Hauptversuchen war es nötig, auch das Verhalten des Alkoholdampfes bei gewöhnlicher Temperatur kennen zu lernen. Eine Schwierigkeit bestand darin, dass die meisten Gase unter dem Einfluss der Entladung mit Alkohol, bezw. seinen Zersetzungsprodukten, reagieren. Ich wählte schliesslich Stickstoff, der nach Berthelots Angaben nur langsam absorbiert wird, und stellte die Versuche nach der beschriebenen Weise in dem Elektrisator für feuchte Gase an, indem ich als Füllflüssigkeit 50prozentigen Alkohol, der auch für die anderen Kombinationen zur Verwendung kam, benutzte. Der Entladungsraum war ganz von Stickstoff erfüllt, in der kugelförmigen Erweiterung des Elektrisators befanden sich einige Kubikcentimeter des verdünnten Alkohols. Diese und alle folgenden Versuche wurden im geschlossenen Elektrisator durchgeführt.

Die Resultate eines mit Gleichstrombetrieb bei 2,5 Amp. angestellten, zweistündigen Versuches sind die folgenden:

CO_2: 1,6, CO: 2,0, H_2: 17,2, $K \cdot W$: 5,1 ccm und in Volumprozenten:

CO_2: 6,2%, CO: 7,7%, H_2: 66,4%, $K \cdot W$: 19,7%.

Die Reaktionsflüssigkeit enthielt, sogleich durch den Geruch erkennbar, Acetaldehyd.

In diesem und dem letzten Versuch der Tabelle 1 liess sich die Gegenwart von Formaldehyd feststellen. Die Kohlenhydratreaktionen blieben in allen Fällen aus.

Das Zersetzungsbild ist im wesentlichen bei gewöhnlicher Temperatur das gleiche, wie bei der Siedetemperatur des Alkohols. Nur führt die Gegenwart von Wasser zum reichlicheren Auftreten von Kohlensäure aus Kohlenoxyd, dessen Reduktion bei der niedrigeren Temperatur geringer geworden ist. Die Kohlenwasserstoffe bestehen vorwiegend aus Methan, so dass die beiden typischen Reaktionen scharf hervortreten.

Die Kohlenoxydmenge war zu gering, um eine Glykolaldehydbildung nachweisbar zu machen. Es wurde deshalb, um sicher zu sein, dass nur diese Komponente mangelt, 50prozentiger Alkohol unter einer Kohlenoxydatmosphäre der Entladung ausgesetzt. Aber auch in dieser Kombination führten nur lange dauernde Versuche zum Glykolaldehyd.

So gab ein Versuch, der mit Gleichstrombetrieb bei 2,5 Amp. 7 Stunden durchgeführt wurde, zwar eine Gesamtabsorption von 53,6 ccm Kohlenoxyd; es waren jedoch 15,7 ccm Kohlensäure entstanden, so dass 37,9 ccm Kohlenoxyd im ganzen verbraucht waren. Trotzdem konnte aus der Reaktionsflüssigkeit kein reines Osazon gewonnen werden. Die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeit, direkt zur Trockne gebracht, gab einen sirupösen, gelben Rückstand, dessen Menge 0,0413 g betrug und die Kohlenhydratreaktionen nur ganz schwach zeigte.

Die Resultate der Gasanalysen sind die folgenden:

Tabelle 3.

Nr.	Dauer in Stunden	Angewandt CO	Reaktionsgase in Kubikcentimetern				Verbrauch an CO
			CO	CO_2	H_2	$K \cdot W$	
1	2	45,0	29,6	3,9	9,8	3,9	15,4
2	3	45,5	24,5	6,8	12,4	4,8	21,0
3	3	45,3	28,1	5,0	9,8	4,4	17,2

Vergleicht man diese Versuche mit den unter einer Stickstoffatmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen angestellten, so findet man als entscheidenden Unterschied hier den weit geringeren Wasserstoffgehalt. Es scheint demnach keine Frage, dass das Kohlenoxyd einen Teil des Wasserstoffs gebunden hat, während ein anderer Teil des Kohlenoxyds von dem Wasser als Ameisensäure aufgenommen ist. So wohl Formaldehyd, als auch Ameisensäure liessen sich qualitativ nachweisen.

Als der Versuch aber 20½ Stunden bei 2,2 Amp. mit Gleichstrombetrieb durchgeführt wurde, konnte auch der Glykolaldehyd als Osazon isoliert werden.

Ich gebe zunächst die Gasanalysen der einzelnen Proben.

Tabelle 4.

Nr.	Dauer in Stunden	Angewandt CO	Reaktionsgase in Kubikcentimetern				Verbrauch an CO
			CO	CO_2	H_2	$K \cdot W$	
1	3½	42,0	23,1	3,7	+	+	18,9
2	2¾	42,8	21,7	4,1	+	+	21,1
3	3	41,7	27,5	3,7	11,6	1,9	14,2
4	2½	45,4	32,9	3,8	9,0	1,6	12,5
5	3¾	43,0	23,5	4,0	9,0	2,0	19,5
6	2	44,4	31,1	4,0	9,6	2,0	13,3
7	3	26,9	31,1	4,5	9,6	1,2	15,8
Summe	20½	306,2	190,9	27,8	—	—	115,3

Die Daten schwanken um dieselben Mittelwerte, wie die der Tabelle 3. Die Kohlenoxydabsorption ist eine ganz beträchtliche. Wenn man die gesamte Kohlensäure als aus dem Kohlenoxyd entstanden annimmt, so sind doch nicht weniger als 87,5 ccm Kohlenoxyd verschwunden. Als Alkohol unter einer Stickstoffatmosphäre der Entladung ausgesetzt wurde, hatten sich in 2 Stunden etwa 17 ccm Wasserstoff gebildet. In der letzten Versuchsreihe hatte ein zweistündiger Versuch (Nr. 6) nur 9,6 ccm Wasserstoff ergeben, so dass 17 — 9,6 = 7,4 ccm Wasserstoff als durch Wechsel wirkung mit Kohlenoxyd vernichtet angenommen werden können. Die Kohlenoxydabsorption betrug 13,3 ccm oder unter Abzug der entstandenen Kohlensäure 9,3 ccm, von dem ein kleiner Teil zur Ameisensäurebildung verbraucht ist. Die Bildung des Formaldehyds war so reichlich, dass sie sich schon durch den Geruch verriet.

Die mit Phenylhydrazin behandelte Reaktionslösung gab alle Kohlenhydratreaktionen und 0,123 g Rohosazon, aus dem durch Behandlung mit Natronlauge und wiederholte Kristallisation eine geringe Menge reinen Glyoxalosazons gewonnen wurde.

Durch diese Versuche war bewiesen, einerseits, dass Alkohol Acetaldehyd und Wasserstoff liefert, anderseits, dass dieser Wasserstoff mit Kohlenoxyd zum Glykolaldehyd zusammentreten kann.

b) Acetaldehyd.

Der Acetaldehyddampf zerfällt bei Ausschluss von Wasser in Methan und Kohlenoxyd; das Methan liefert freien Wasserstoff. In Gegenwart von Wasser tritt eine teilweise Umsetzung des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Wasserstoff ein, wodurch der Gehalt des letzteren noch vergrössert wird. Die Daten eines mit einer wässerigen, 25prozentigen Lösung unter Stickstoffatmosphäre bei Gleichstrombetrieb (2 Amp.)

angestellten Versuches waren nach dreistündiger Versuchsdauer die folgenden:

CO_2 : 1,4 ccm, CO : 6,9 ccm, H_2 : 6,8 ccm, CH_4 : 5,8 ccm

oder in Volumprozenten:

CO_2 : 6,7 %, CO : 33,0 %, H_2 : 32,5 %, CH_4 : 27,8 %.

Wie schon erwähnt, tritt die Glykolaldehydbildung nur ein, wenn Kohlenoxyd so reichlich zugegen ist, dass seine Reduktion durch den Wasserstoff, die bei einem Ueberschuss des letzteren leicht stattfindet, im Hintergrund bleibt. Es wurde deshalb eine wässerige Acetaldehydlösung unter Kohlenoxyd der Entladung ausgesetzt, zumal diese Kombination stöchiometrisch dem System Alkohol und Kohlensäure entspricht:

$$CH_3 \cdot CHO + CO + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + CO_2.$$

Ich erwartete daher in beiden Fällen gleiche Effekte. Diese treten auch ein, nur mit dem Unterschied, dass der Acetaldehyd sich teilweise polymerisiert und einen festen, weissen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Belag auf den Wandungen des Entladungsraumes ablagert. Bei einer 25 prozentigen Aldehydlösung ist diese Polymerisation ganz erheblich; die Glykolaldehydbildung ist nur ganz unerheblich. Bei Benutzung einer 5 prozentigen Lösung bleibt aber die Polymerisation weit geringer, die Glykolaldehydbildung wird reichlicher.

Tabelle 5.

25 prozentige Aldehydlösung und Kohlenoxyd. Gleichstrombetrieb mit 2,2 Amp.

Nr.	Dauer in Stunden	Angewandt CO	Reaktionsgase in Kubikcentimetern				Verbrauch an CO
			CO	CO_2	H_2	$K \cdot W$	
1	4	29,8	18,8	2,2	12,4	5,3	11,0
2	4 3/4	30,8	20,4	3,1	+	+	10,4
3	4	31,6	16,9	2,8	7,0	6,3	14,7
4	3	27,4	20,1	1,6	10,0	6,5	7,3

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass die Zersetzung des Acetaldehyds durch das Kohlenoxyd nur in der Weise modifiziert wird, dass ein Teil desselben und des Wasserstoffs aus dem Gasgemisch verschwindet. Das Auftreten der Kohlensäure erklärt sich, wie stets, aus der Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasser. Formaldehyd war entstanden Die eingeengte Lösung gab, trotz der 15 3/4 stündigen Versuchsdauer, ein Osazon in so schlechter Ausbeute, dass seine Identität mit dem Glyoxalosazon nur durch einige qualitative Reaktionen wahrscheinlich gemacht werden konnte. Dass es wirklich vorlag, wurde durch die Anwendung einer fünfprozentigen Aldehydlösung zur Gewissheit.

Gegenüber den mit der 25 prozentigen Lösung erhaltenen Werten ist (Tabelle 6) ein starker Anstieg der Kohlensäure, ein Zurückgehen des Wasserstoffs und des Kohlenwasserstoffs unverkennbar. Ein beträchtlicher Teil des verbrauchten

Tabelle 6.

Fünfprozentige Aldehydlösung und Kohlenoxyd. Gleichstrombetrieb mit 2,2 Amp.

Nr.	Dauer in Stunden	Angewandt CO	Reaktionsgase in Kubikcentimetern				Verbrauch an CO
			CO	CO_2	H_2	$K \cdot W$	
1	4 1/4	44,3	26,9	8,0	6,6	2,8	17,4
2	3	44,0	25,2	8,1	7,2	1,9	18,8
3	3 1/2	44,2	29,0	7,3	4,8	1,7	15,2
4	2 1/4	43,7	36,2	4,6	3,8	1,7	7,5

Kohlenoxyds fällt auf die Bildung der Kohlensäure. Bei diesem 13 stündigen Versuche wurden bei der nur qualitativ durchgeführten Untersuchung relativ reichliche Mengen an Glyoxalosazon gewonnen.

Ein bei denselben Bedingungen 21 1/2 Stunden durchgeführter Versuch ergab 0,1594 g Rohosazon, in dem 0,0395 g alkalilösliches Säureosazon erhalten waren. Die restierenden 0,1199 g, aus Alkohol zweimal umkristallisiert, erwiesen sich als reines Glyoxalosazon. Das Säureosazon, das, abweichend von dem aus Alkohol entstehenden, in Wasser schwer löslich ist, konnte wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden. Formaldehyd war, ebenso wie im Versuch der Tabelle 6, entstanden.

c) Essigsäure.

Die Essigsäure wurde in 20 prozentiger, wässeriger Lösung in der für den Formaldehyd benutzten Anordnung der Entladung ausgesetzt und lieferte in 2 Stunden bei Gleichstrombetrieb mit 2,1 Amp. etwa 45 cm Gas. Der Versuch wurde im ganzen 6 Stunden durchgeführt. Ich erhielt bei zwei Gasanalysen folgende Werte:

I. In 30 ccm Gas waren:

CO_2 : 4,7 ccm, CO : 10,2 ccm, H_2 : 6,8 ccm, C_nH_{2n+2} : 4,3 ccm, C_nH_{2n} : 1,0 ccm.

Der Rest war Stickstoff aus der nicht völlig verdrängten Luft:

II. In 16,5 ccm Gas waren:

CO_2 : 2,6 ccm, CO : 5,6 ccm, H_2 : 4,2 ccm, C_nH_{2n+2} : 2,4 ccm, C_nH_{2n} : 0,1 ccm

oder in Volumprozenten:

CO_2 : 17,4 %, 17,4 %; CO : 37,9 %, 37,6 %; H_2 : 25,2 %, 28,2 %; C_nH_{2n+2} : 15,9 %, 16,1 %; C_nH_{2n} : 3,7 %; 0,7 %.

Die Aethylenbildung ist ganz untergeordnet. Die Hauptprodukte der Reaktion sind Kohlenoxyd und Wasserstoff; daneben entstehen reichlich Kohlensäure und gesättigte Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan. Formaldehyd liess sich in der Essigsäure mit Sicherheit nachweisen. Das Ueberwiegen von Kohlensäure und Kohlenoxyd scheint durch atmosphärischen Sauerstoff und die bei 100° in geringem Maasse eintretende Zerlegung des Wassers veranlasst zu sein.

Die primäre Spaltung der Essigsäure in Methan und Kohlensäure tritt deutlicher in Er-

scheinung, wenn man konzentrierte Essigsäure in derselben Anordnung der Wirkung der stillen Entladung aussetzt. Zwei Versuche wurden mit Gleichstrombetrieb und 2,1 Amp. je eine Stunde durchgeführt. Die Analysen zweier Gasproben aus je einem der Versuche ergaben:

Nr.	Kubikcentimeter				
	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_nH_n
1	2,1	1,4	0,5	1,8	0,0
2	9,6	4,8	1,2	9,1	0,9

oder in Volumprozenten:

Nr.	Kubikcentimeter				
	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_nH_{2n}
1	36,3	24,1	8,6	31,0	0,0
2	38,9	19,4	1,2	36,8	3,6

Die Bildung an ungesättigtem Kohlenwasserstoff ist sehr gering. Kohlensäure und Methan sind die Hauptprodukte. Der grosse Kohlenoxyd- und der geringe Wasserstoffgehalt lassen darauf schliessen, dass das äusserst leicht unter Wasserstoffabspaltung zersetzliche Methan einen Teil der Kohlensäure reduziert hat und dabei selbst in Produkte übergegangen ist (höhere Kohlenwasserstoffe), die sich der Gasanalyse entzogen haben. Für den Zweck der Untersuchung ist das Verhalten der verdünnten Essigsäure maassgebender.

d) Alkohol und Kohlensäure.

Aus der grossen Zahl der ausgeführten Versuche gebe ich nur einige Daten, die sich auf die zweckmässigsten Verhältnisse beziehen. Man verwendet 50prozentigen Alkohol, der bei Zimmertemperatur mit Kohlensäure gesättigt ist, und führt die Versuche mit Gleichstrombetrieb bei 2 bis 2,2 Amp. im geschlossenen Elektrisator durch. Ist der Alkohol konzentrierter oder verdünnter, so wird die Ausbeute an Glykolaldehyd schlechter. Es empfiehlt sich, alle 2 Stunden die Kohlensäure zu erneuern.

Die Verarbeitung der Reaktionslösung ist die angegebene.

Da die Kohlensäurereduktion schneller verläuft, als die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd, so ist letzteres nach mehrstündiger Reaktionsdauer noch reichlich vorhanden. Der tatsächliche Verbrauch an Kohlensäure ist also gegeben durch die Differenz:

$$\underset{\text{angewandt}}{CO_2} - (\underset{\text{vorhanden}}{CO_2} + \underset{\text{entstanden}}{CO}),$$

sofern man von den geringen Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd aus zersetztem Alkohol absieht. Die von Temperatur und Druck abhängige Löslichkeit der Kohlensäure in dem Alkohol-Wassergemisch des Elektrisators verursacht kleine, in den Daten enthaltene Fehler.

Ich gebe zunächst eine Reihe von Gasanalysen:

Tabelle 7.

Nr.	Dauer in Stunden	Angewandt CO_2	Reaktionsgase in Kubikcentimetern				Angew. CO_2 − (CO_2 vorh. + CO entst.)
			CO_2	CO	H_2	$K \cdot W$	
1	2¾	49,1	20,1	18,5	8,2	3,0	10,5
2	2	49,8	21,0	16,3	7,6	2,6	12,5
3	3	49,5	20,9	18,8	10,4	2,8	9,8
4	2½	49,3	21,5	22,0	10,0	3,3	5,8
5	2¾	49,0	21,1	22,1	8,8	2,6	6,8
6	2¼	50,0	21,0	22,8	8,6	2,5	6,2
7	2½	49,0	21,8	18,3	8,4	2,6	8,9
8	2¼	51,0	23,4	21,9	8,4	2,0	5,7
9	3	40,9	13,3	13,9	4,0	1,9	13,7
10	2	42,0	19,8	10,6	2,8	1,6	11,6

Diese Versuche sind, um den Umfang der Schwankungen zu zeigen, aus verschiedenen Versuchsreihen ausgewählt. Die Absorption der Kohlensäure ist keine beträchtliche und, da ein Teil des Kohlenoxyds zur Formaldehydbildung, ein Teil zur Ameisensäurebildung benutzt wird, so ist es erklärlich, dass der Glykolaldehyd nur in schlechter Ausbeute entsteht.

In der folgenden Tabelle sind einige Ausbeuten an durch Eindampfen gewonnenem, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetem Rückstand und an Rohosazon, das also Spuren der alkalilöslichen Phenylhydrazinverbindung enthält, zusammengestellt.

Tabelle 8.

Nr.	Dauer in Stunden	Ausbeute an Rückstand in Gramm	Ausbeute an Osazon in Gramm	Bemerkungen
1	17¼	0,1100	—	Nicht auf Osazon bearbeitet.
2	7½	0,0571	0,0194	Osazon aus dem Rückstand gewonnen.
3	18	0,1038	0,0603	Desgl.
4	23	0,1309	0,0912	Desgl.
5	16½	0,0829	—	Nicht auf Osazon bearbeitet.
6	17½	—	0,0830	Osazon aus der eingeengten Lösung gewonnen.
7	23¾	—	0,1224	Desgl.
8	24½	—	0,1142	Desgl.
9	22¾	—	0,552	Osazon mit p-Nitrophenylhydrazin gewonnen.

Die Ausbeute an Rückstand, wie an Osazon wächst im allgemeinen mit der Zeit; diese Steigerung würde jedenfalls regelmässig in Erscheinung treten, wenn eine vollständige Kon-

stanz der Versuchsbedingungen erreichbar wäre. Durch einige Wiederholungen längerer Versuche gelangt man leicht, wie ersichtlich, in Besitz zur Analyse ausreichender Mengen des Osazons. Bei Wahl des *p*-Nitrophenylhydrazins als Fällungsmittel ist die Ausbeute zwar weit besser; jedoch ist bereits erwähnt, dass die Schwierigkeit der Reinigung diesen Vorteil aufhebt, so dass die Bearbeitung mit Phenylhydrazin bequemer bleibt.

In besonderen Versuchen wurde in der angegebenen Weise das Auftreten von Acetaldehyd, Formaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure festgestellt.

Dass sämtliche bei der Wirkung der stillen Entladung auf Alkohol und Kohlensäure entstehende Substanzen erkannt worden sind, wage ich nicht zu behaupten Es mag sein, dass ausser Spuren höherer Kohlenwasserstoffe auch synthetische Vorgänge in so untergeordnetem Maasse auftreten, dass sie sich der sicheren Beobachtung entziehen. Anhaltspunkte für die Bildung von Substanzen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen direkt durch die Entladung fand ich bei einer Anzahl von Versuchen, ohne jedoch bisher diese Befunde aufklären zu können.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Geheimrat Prof. U. Kreusler, dem Vorsteher des chemischen Laboratoriums der hiesigen landwirtschaftlichen Akademie, meinen herzlichsten Dank für das grosse Entgegenkommen auszusprechen, mit dem er mir sein Institut und die reichen experimentellen Hilfsmittel desselben jederzeit zur Verfügung stellte und es mir ermöglichte, die Arbeit hier durchzuführen.

Bonn, den 12. Februar 1906.

(Eingegangen: 28. Februar.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 29. März 1906:

12i. G. 20807. Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Erdalkalialuminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen. R. Gans, Pankow bei Berlin. 11. 1. 05.

12i. J. 7920. Verfahren zur Darstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Produktes. G. F. Jaubert, Paris. 14. 6. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund des Patentes in Frankreich vom 14. 10. 03 anerkannt.)

12i. K. 29233. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge. R. Kother, Kunewalde, Sachsen. 22. 3. 05.

12i. L. 20022. Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus schwefliger Säure mittels Kohlenoxyd. Société Anonyme Métallurgique „Procédés de Laval", Brüssel. 3. 9. 04.

21h. S. 18781. Elektrische Schmelzöfen, Schmelztiegel und Muffeln für Widerstandsheizung. Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. 24. 11. 03.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 26. März 1906:

1a. 170801. Verfahren zur Aufbereitung von Kupfererzen; Zus. z. Pat. 163363. O. Witt, Freiberg i. S. 13. 7. 05.

12a. 170584. Apparat zur ununterbrochenen Destillation, bezw. Verdampfung von Flüssigkeiten. J. S. Forbes, Philadelphia. 25. 5. 04.

12h. 170585. Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme. Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Christiania. 19. 7. 04.

12k. 170807. Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak; Zus. z. Pat. 161718. K. Zimpell, Stettin. 31. 3. 04.

12o. 170629. Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden; Zus. z. Pat. 158220. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 23. 4. 04.

12o. 170727. Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren. Frederick Stearns & Co., Detroit, Mich., V. St. A. 19. 4. 04.

12p. 170586. Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten; Zus. z. Pat. 158591. E. Merck, Darmstadt. 20. 5. 05.

12p. 170657. Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine); Zus. z. Zus.-Pat. 165562. E. Merck, Darmstadt. 29. 1. 04.

12q. 170587. Verfahren zur Darstellung von *o*- und *m*-Aminobenzoësäurealkaminestern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16. 4. 05.

12q. 170630. Verfahren zur Darstellung der Monoalphyl-α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäuren. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 11. 8. 00.

12q. 170728. Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in *p*-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20. 3. 04.

21b. 170644. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden aus übereinander geschichteten gewellten Bleiplatten und deren Abstand sichernden Zwischenscheiben. R. Darling, Rye, New York, und L. Chronik, New York. 12. 5. 03.

21c. 170870. Verfahren und Vorrichtung zum selbsttätigen Ein- und Ausschalten von Flüssigkeitswiderständen zum Schutze gegen Ueberspannungen. Akt.-Ges. Brown Boveri & Cie., Baden, Schweiz. 24. 1. 05

21f. 170874. Einrichtung zum Schutz von Quarzglasgefässen. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 19. 4. 05.

21h. 170561. Vorrichtung zur Ueberhitzung von Gasen oder Dämpfen mittels Elektrizität. C. Diesler, Koblenz. 17. 5. 03.

21h. 170645. Elektrisch heizbare Vorrichtung zum Erhitzen, Konzentrieren, Destillieren und Ueberhitzen von Flüssigkeiten und Gasen unter Verwendung kleinstückiger Widerstandsmasse. I. J. Bronn, Wilmersdorf bei Berlin. 21. 5. 04.

40a. 170566. Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Golderz mittels Cyankaliumlösung unter Anwendung eines Kreislaufes im Laugungsbehälter. A. H. Rasche, Berlin. 8. 3. 04.

40a. 170602. Verfahren zur Abkühlung und staubfreien Gewinnung von Röstgut. A. Zavelberg, Kattowitz, O.-S. 16. 3. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 15. Mai 1906.

Kl. 21f. J. Lux, Wien. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen ohne Anwendung von Bindemitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trioxyde oder Säurehydrate dieser Metalle mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit bis zur Bildung einer zähen Masse verreibt und diese dann in bekannter Weise zu Glühfäden verarbeitet.

Ungarn.

Einspruchsfrist bis 10. Mai 1906.

K. 2639. Witwe M. Kellner und Kinder als Rechtsnachfolgerin des Dr. Karl Kellner, Wien. Elektroden für elektrolytische Apparate.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Eine interessante amerikanische Gerichtsentscheidung.

In Heft 12, Jahrgang 1895 (S. 267) berichteten wir ausführlich über einen Fall von unlauterem Wettbewerb, der damals um so mehr Aufsehen erregte, als er wohl besonders eindringlich für die Notwendigkeit des zu jener Zeit im Reichstage gerade durchberatenen Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes sprach. Wir wollen hier den Kern des Sachverhaltes in kurzen Umrissen wiederholen:

Martin Laernoes, ein Beamter der Dampfschifffahrts-Gesellschaft Zeeland in Vlissingen, verleitete Wilhelm Zeyen und Wilhelm Förster, zwei Arbeiter der Firma Th. Goldschmidt zu Essen, durch Bestechung zum Verrat eines auf ihrer Arbeitsstätte angewendeten und dort geheim gehaltenen Verfahrens zur Entzinnung von Weissblechabfällen. Diese beiden Arbeiter lieferten an Laernoes neben heimlich angefertigten Plänen und Beschreibungen Materialproben; sie weihten ihn an Hand mehrerer Versuche in jede Einzelheit ein und richteten ihm endlich eine Fabrik in Vlissingen ein. 1896 unter Anklage gestellt, wurden Zeyen und Förster wegen Diebstahls, begangen durch Wegnahme der Materialproben, zu Gefängnisstrafen rechtskräftig verurteilt. Laernoes dagegen wurde freigesprochen: das Gesetz zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes war noch nicht in Kraft, und sonst bot das Strafgesetz keine Handhabe zur Bestrafung des Meistschuldigen.

Die weitere Entwicklung spielt nach Amerika hinüber. Dort kaufte im Jahre 1898 eine Gesellschaft, deren Seele ein Deutsch-Amerikaner namens Adolph Kern in New York war, dem Laernoes das Entzinnungsverfahren ab. Dieses ganze Geschäft schloss Kern ab, nachdem er zuvor erfolglos bemüht gewesen war, das Entzinnungsverfahren direkt von Th. Goldschmidt zu erwerben, und obwohl ihm aufs genaueste bekannt war, wie Laernoes zu dem Verfahren der Weissblechentzinnung gekommen war, dass er es also von Goldschmidt gestohlen hatte.

So wurde in Amerika die „Vulcan Detinning Company" mit zwei Entzinnungsanstalten gegründet, deren Leiter Kern wurde und noch heute ist.

Wenige Jahre darauf trat ein Mitbegründer der „Vulcan Detinning Co.", Assmann mit Namen, aus dieser Gesellschaft aus, um das inzwischen kennen gelernte, im übrigen auch hier geheim gehaltene Entzinnungsverfahren an anderer Stelle auszubeuten. Er war inzwischen zum Leiter einer Art Trust, der „American Can Company", berufen und errichtete für diese Gesellschaft zwei Entzinnungsanstalten unter Mitwirkung technischer Hilfskräfte, die er der „Vulcan Detinning Co." weggengagiert hatte.

Durch zwei bedeutende Werke wurde also in Amerika die durch Laernoes eingeführte Goldschmidtsche Weissblechentzinnung ausgeübt. Dass hier tatsächlich überall das Goldschmidtsche Verfahren Anwendung fand, berichtete Professor Haber in der Z. f. Elektroch. **9**, Nr. 19, S. 402 (Jahrgang 1903). Uebrigens war das ein offenes Geheimnis, das auch Goldschmidt kannte.

Als die „Vulcan Detinning Co." (Adolph Kern) sich durch die „American Can Co." (Assmann) verraten und ihre Alleinherrschaft auf dem amerikanischen Markte bedroht sah, erhob sich zwischen beiden bisherigen Freunden eine erbitterte Prozessfehde. Wirklich erfocht denn auch die „Vulcan Detinning Co." als Klägerin ein Urteil, das der „American Can Co." als der Beklagten die Weiterbenutzung des Entzinnungsverfahrens in praxi untersagte. Allein diese Entscheidung hat der „Court of Chancery" in New Jersey am 13. Januar unter kostenpflichtiger Abweisung der Klage aufgehoben. Das Berufungsgericht, das in seinem Urteil auf den gesamten Sachverhalt, wie vorstehend skizziert, in äusserst sorgfältiger Würdigung eingeht, führt in seinen Entscheidungsgründen aus:

„Der allen Beiwerks entkleidete Sachverhalt präsentiert sich wie folgt: Dr. Goldschmidt zu Essen arbeitet ein geheim gehaltenes Entzinnungsverfahren aus. Laernoes verführt einen Angestellten in Vertrauensstellung, seinen Arbeitgeber zu hintergehen, und erwirbt so ein einem anderen gehöriges Geheimverfahren. Dies kauft die Klägerin unter Umständen, die sie mit Kenntnis des gegen Dr. Goldschmidt begangenen Unrechts belasten, und hilft dadurch Laernoes und Zeyen, das gestohlene Gut zu veräussern. ‚It is not to be conceived that a court of equity will stain its hands by contact with such a disreputable proceeding'."

„Es wurde von der Klägerin besonders nachdrücklich das Argument verfochten, dass ihre Beziehung zu Laernoes bei Erwerb des Geheimnisses in gar keinem Zusammenhang mit dem gegenwärtigen Streitfalle stehe, und dass die Vorschrift, ein Kläger müsse mit reinen Händen vor das Gericht kommen, nicht fordere, dass alle seine Handlungen rein seien..... Allein nicht nur direkter Betrug oder unlauterer Wettbewerb entrücken einem Kläger den Schutz des Rechtes; jede tatsächlich gewissenlose Handlung im Zusammenhang mit dem Streite, in dem er Partei ist, entzieht ihm das Forum, dessen eigentlicher Boden ein gutes Gewissen ist..... Dass Klägerin zu ihrem Besitz ehrlich kam, kann sie nicht ausführen, nachdem das Gegenteil erwiesen ist..... Klägerin raubte ein dem Goldschmidt gehöriges Geheimverfahren; wenn wir nun der Klägerin Behauptung gelten lassen, so ist Beklagte einen Schritt weiter des gleichen Vergehens schuldig, und da beide dasselbe Geheimverfahren benutzen, das Eigentum eines Dritten, dem es, wie sie beide wissen, widerrechtlich entwendet wurde, so befinden sich beide in pari delicto... ‚The want of honor among thieves is not a ground of equitable jurisdiction'....."

Schon zu Anfang der erstinstanzlichen Klage hat Assmann von der Leitung der „American Can Co." zurücktreten müssen. Die Gesellschaft hat dann von Th. Goldschmidt in Essen eine Lizenz zur rechtmässigen Ausübung des Entzinnungsverfahrens erworben. Die Wirkung dieser Lizenz stellt das Gericht in seinem Urteile wie folgt fest:

„Diese Uebertragung gibt der ‚American Can Co.' ein Recht an dem Geheimverfahren, das allen seitens der Klägerin geltend gemachten Rechten überlegen ist."

(Eingegangen: 27. März.)

BÜCHERSCHAU.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. **Pfaundler**-Graz. Zehnte Auflage. Band I, 2. S. 545—801. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 3,50 Mk.

Der vor kurzem (**12**, Heft 1, S. 23, 1906) angekündigte erste Band des beliebten Werkes liegt mit dem zweiten Teile jetzt vollendet vor. Dieser Teil behandelt die Akustik und ist wieder durch eine Fülle lehrreicher Figuren belebt; unter ihnen seien die Darstellungen der Schallwellenbewegung hervorgehoben, die durch ihre Mannigfaltigkeit die Theorie der Wellen nach allen Richtungen hin aufs eindringlichste klarlegen. Die graphische Darstellung der Tonleiter, die Kurventafeln, überhaupt fast jede Figur des Buches scheint dem Beschauer ihren Zweck beim ersten Blick selbst zu erzählen, so lebendig wirken sie.

Die gute Meinung, der wir früher schon Ausdruck gaben, wird durch den Abschluss des Bandes nur bestärkt. R. A.

BERICHTIGUNG.

Den in Heft 1 d. J. S. 17 referierten Vortrag hielt Professor B. Brauner-Prag, was dort einzufügen vergessen wurde, vor der Chemischen Gesellschaft zu Breslau auf deren Einladung am 5. Dezember 1905.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Bonn. Der Vorsteher des chemischen Laboratoriums, Geheimrat Prof. Dr. Kreusler, wurde zum Leiter der Bonn-Poppelsdorfer landwirtschaftlichen Akademie berufen.

Greifswald. Dr. Roth-Berlin wurde als a. o. Professor berufen.

Heidelberg. An Stelle des beurlaubten Prof. Dr. Th. Curtius erhielt Prof. Dr. E. Knoevenagel vertretungsweise die Leitung des chemischen Institutes übertragen; die organischen Vorlesungen hält a. o. Prof. Dr. A. Klages.

Vorlesungen über Elektrochemie und physikalische Chemie auf deutschsprachigen Hochschulen, S.-S. 1906[1].

Aachen (Technische Hochschule). Borchers: Probierkunst und elektrische Schmelzverfahren; elektrometallurgisches Praktikum. — Classen: Elektroanalyse; elektrochemisches Praktikum; Darstellung von Chemikalien mittels Elektrolyse; Galvanoplastik; elektrochemische Arbeiten. — Hagenbach: Physikalische Chemie.

Basel (Universität). Rupe: Molekulargewichtsbestimmungen. — Müller: Stöchiometrie und chemische Energie.

Berlin (Universität). Fock: Einleitung in Chemie und Physik. — Aschkinass: Radioaktivität. — Weinstein: Kinetische Gastheorie. — Fischer: Einführung in die theoretische Chemie. — Meyerhoffer: Phasenlehre. — Nernst: Anorganisch-chemisches und physikochemisches Praktikum; thermodynamische Behandlung chemischer Prozesse. — Nernst und Jahn: Physikochemische Arbeiten. — van't Hoff: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie. — Jahn: Elektrochemie. — Roth: Dissociationstheorie, Begründung und Anwendung; physikalisch-chemische Analysenmethoden.

Berlin (Technische Hochschule). v. Knorre: Elektrochemisches Laboratorium; angewandte Elektrochemie. — Miethe: Spektralanalyse; Photochemie und photomechanische Prozesse; photochemisches Laboratorium. — Traube: Thermochemie; physikalisch-chemische Uebungen. — Arndt: Einführung in die physikalische Chemie. — Byk: Theoretische Photochemie I. — Frölich: Elektrotechnik für Chemiker. — Hauser: Mathematische Behandlung anorganisch-chemischer Prozesse. — Traube: Radioaktive Stoffe und Elektronentheorie. — Kalischer: Grundzüge der Elektrochemie.

Berlin (Bergakademie). Wedding: Metallhüttenkunde und Metallographie. — Wedding und Winter: Arbeiten im Laboratorium für Kleingefüge und physikalische Chemie. — Wölbling: Experimente zur physikalischen Chemie II. — Mehner: Physikalische Chemie II (Thermochemie). — Peters: Elektrometallurgie.

Bern (Universität). Forster: Photographie. — König: Akkumulatoren.

---

1) Wir bitten die Fachgenossen, die Zusendung von Vorlesungsverzeichnissen an mich zu veranlassen. H. D.

Bonn (Universität). Lorberg: Kinetische Gastheorie. — Bucherer: Elektronentheorie. — Rimbach: Theoretische Chemie II (Verwandtschaftslehre, Thermo- und Elektrochemie); physikalisch-chemische Messmethoden. — Laar: Photographie. — Löb: Physikalische Chemie I; Grundzüge der Elektrochemie; osmotischer Druck und Ionenlehre.

Braunschweig (Technische Hochschule). Müller: Elektrochemie; Metallurgie; physikalisch-chemisches und elektrochemisches Laboratorium.

Breslau (Universität). Abegg: Chemie des Quecksilbers; Elektrochemie (physikalische Chemie II) und mathematische Ergänzungsstunden; physikalisch-chemisches Kolloquium. — Ladenburg und Abegg: Praktisch-chemische Uebungen. — Meyer: Phasenlehre. — Abegg und Meyer: Physikochemisches Praktikum. — Herz: Physikochemische Grundlagen der analytischen Chemie; physikalische und chemische Methoden zur Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen; physikalische Chemie für Biologen und Mediziner. — Ahrens: Technische Elektrochemie. — Sackur: Radioaktivität; Messung chemischer Affinitäten. — Riesenfeld: Photographie mit Praktikum.

Clausthal (Bergakademie). Im Sommersemester keine Vorlesungen über Elektrochemie oder physikalische Chemie.

Cöthen (Polytechnikum). Berndt: Physikochemisches Praktikum; mechanische Wärmetheorie. — Dupré: Elektrochemie.

Danzig (Technische Hochschule). Ruff: Technische Elektrochemie; elektrochemisches Laboratorium. — Wien: Sichtbare und unsichtbare Strahlung.

Darmstadt (Technische Hochschule). Forch: Lehre von der Strahlung. — Fritsch: Spektralanalyse. — Keppeler: Thermochemie. — Dieffenbach: Elektrochemie. — Dieffenbach und Neumann: Elektrochemisches Kolloquium; elektrochemisches Praktikum. — Neumann: Elektroanalyse. — Vaubel: Theoretische Chemie II; Uebungen zur theoretischen Chemie; Photochemie.

Erlangen (Universität). Henrich: Darstellung von organischen Präparaten auf elektrochemischem Wege. — Jordis: Ausgewählte Kapitel der anorganischen und physikalischen Chemie; elektrochemisches Praktikum. — Reiger: Elektrische Messmethoden.

Freiberg (Bergakademie). Erhard: Spektralanalyse. — Friedrich: Metallographie. — Schiffner: Elektrometallurgie.

Freiburg i. B. (Universität). Meyer: Physikalische Chemie; Radioaktivität; physikochemisches Praktikum und selbständige Arbeiten. — Reinganum: Neuere Atomistik. — Riesenfeld: Moderne Theorieen der anorganischen Chemie; Uebungen in angewandter Elektrochemie. — Trautz: Theoretische Ergänzungen zur anorganischen Chemie; theoretisch-chemisches Kolloquium.

Fribourg (Universität). Gockel: Photochemie; Radioaktivität.

Genf (Universität). Guye: Radioaktivität und Kathodenstrahlen. — Demolis: Physikalische Chemie. — Brinex: Thermodynamik und Anwendung in der Chemie.

Giessen (Universität). Trank: Anwendung der physikalischen Chemie in der Biologie. — Schroeder: Dissociationstheorie. — Elbs: Chemisches und elektrochemisches Praktikum. — Elbs und Brand: Allgemeine Elektrochemie.

Göttingen (Universität). Voigt: Thermodynamik. — Tammann: Praktikum; Metallographie; Theorie der Lösungen. — Dolezalek: Elektrochemie; physikochemisches Praktikum; elektrochemische Thermodynamik; physikochemisches Kolloquium. — Dolezalek und Tammann: Kolloquium. — Coehn: Wissenschaftliche Grundlagen der Photographie; Technologie vom Standpunkt der physikalischen Chemie; elektroanalytische und elektropräparative Uebungen. — Stark: Elektronik. — v. Braun: Stereochemie; chemische Tagesfragen.

Graz (Technische Hochschule). Streintz: Wärmelehre; Akkumulatoren. — Reinitzer: Elektrochemie.

Greifswald (Universität). Holtz: Galvanische, Thermo- und Induktionselektrizität.

Halle (Universität). —

Hannover (Technische Hochschule). Precht: Photographie; Spektralanalyse. — Behrend: Physikalische Chemie — Jänecke: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie. — Ost: Elektroanalyse. — Heim: Grundzüge der technischen Elektrolyse; elektrolytische Uebungen.

Heidelberg (Universität). Bredig: Chemische Reaktionsgeschwindigkeit und Kontaktwirkungen; chemische Thermodynamik und ihre technische Bedeutung; theoretische Uebungen in physikalischer Chemie. — Ebler: Radioaktivität.

Innsbruck (Universität). —

Jena (Universität). Wolff: Elektrolyse und elektrochemisches Praktikum. — Gaenge: Spektralanalyse.

Karlsruhe (Technische Hochschule). Engler: Theoretische Chemie. — Le Blanc: Physikalische Chemie II; wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie; physikalisch-chemisches und elektrochemisches Kolloquium; physikalisch-chemisches und elektrochemisches Laboratorium; desgl. Einführungskurs; desgl. für Elektrotechniker. — Haber: Spezielle Elektrochemie; Chemie der Gase.

Kiel (Universität). Weber: Thermodynamik. — Becker: Spektralanalyse. — Rügheimer: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie. — Preuner: Thermochemie.

Königsberg (Universität). Löwenherz: Anwendung der Elektrizität in der Landwirtschaft; physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen; Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen; elektrochemische und physikalisch-chemische Uebungen. — Benrath: Einführung in die physikalische Chemie; physikochemische Uebungen.

Leipzig (Universität). Ostwald: Allgemeine und physikalische Chemie in elementarer Darstellung. — Böttger: Physikochemische Konstitutionsbestimmungen. — Ostwald und Böttger: Praktikum. — Luther: Elektrochemie. — Ostwald, Luther und Bodenstein: Physikochemisches Praktikum. — Drucker: Stöchiometrie der Flüssigkeiten; Dissociationstheorie; physikochemisches Seminar. — Böttger, Bodenstein, Drucker und Luther: Physikochemisches Kolloquium. — Lockemann: Theorieen der modernen Chemie. — Des Coudres: Thermodynamik. — Levy: Ausgewählte Kapitel, Salze und Komplexsalze. — Marx: Radioaktivität. — Schall: Elektrolyse organischer Verbindungen; chemische Wirkung des Lichtes.

Marburg (Universität). Schenck: Elektrochemie. — Fittica: Theoretische Chemie. — Schaum: Physikalische Chemie I; Uebungen dazu; allgemeine und physikalische Chemie; physikochemisches Praktikum. — Schulze: Kinetische Gastheorie.

München (Universität). Piloty: Elektrolytisches Praktikum. — Sand: Elektrochemie. — Hofmann und Sand: Physikalisch-chemisches und spektralanalytisches Praktikum. — Paul: Angewandte physikalische Chemie; physikochemische und elektrochemische Arbeiten.

München (Technische Hochschule). Muthmann: Elektrochemisches Laboratorium und Arbeiten. — Hofer: Metalle und Metalloïde (elektrochemisches). — Ewers: Radioaktivität und Elektronik.

Münster (Universität). Thiel: Physikalische Chemie I.

Prag (Technische Hochschule). Storch: Physikalische Methoden für Untersuchung von Nahrungsmitteln; Elektrochemie; Thermochemie. — Gras: Photographie.

Rostock (Universität). Kümmell: Elektrochemie; elektrochemische Analysen und Präparate; kinetische Gastheorie.

Strassburg (Universität). Kohlschütter: Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden. — Rose: Technologie der Leichtmetalle.

Stuttgart (Technische Hochschule). Hell: Theoretische Chemie. — Kauffmann: Physikalische Chemie. — Häussermann: Elektrochemie.

Tübingen (Universität). Wedekind: Einführung in die Elektrochemie; physikochemische Probleme; physikalisch-chemisches Praktikum.

Wien (Technische Hochschule). Jüptner: Theoretische und physikalische Chemie. — Feitler: Ausgewählte Kapitel in physikalischer und theoretischer Chemie. — Skrabal: Theorie der Oxydations- und Reduktionsprozesse. — Paweck: Technische Elektrochemie. — Abel: Theoretische Elektrochemie. — Eder: Photochemie und Photographie nebst Praktikum.

Würzburg (Universität). Manchot: Stereochemie. — Seitz: Elektrizitätsleitung von Gasen, Radioaktivität, Kathodenstrahlen u. s. w. — Cantor: Kinetische Theorie der Gase. — Harms: Grundzüge der physikalischen Chemie.

Zürich (Eidgen. polytechn. Schule). Barbieri: Photographie mit Praktikum. — Constam: Physikalische Chemie II; organische Elektrochemie; Metallurgie des Kupfers, Nickels, Zinks und Aluminiums. — Constam und Lorenz: Thermochemisches Praktikum; physikochemisches Praktikum. — Kaufler: Physikochemische Rechenübungen. — Lorenz: Technische Elektrochemie; elektrochemisches Praktikum. — Weiss: Ionisation et Radioactivité.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1906.

Wir veröffentlichen nachstehend die vorläufige Tagesordnung für unsere Hauptversammlung in Dresden und verweisen wegen der angekündigten Vorträge auf die Bekanntmachung in Heft 14, S. 280 der Z. f. Elektroch. Neu angemeldet ist ein Vortrag von Prof. Dr. Heinr. Goldschmidt-Christiania: „Ueber Esterbildung". Dagegen fallen aus die Vorträge der Herren Dr. Brion (Nr. 3), Prof. Foerster (Nr. 20) und Dr. v. Steinwehr (Nr. 27).

Sonntag, den 20. Mai.

Abends 8 Uhr: Begrüssung auf dem Königl. Belvedere.

Montag, den 21. Mai.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung in der Aula der Technischen Hochschule.

1. Ansprachen.
2. Bericht und Anträge des Vorstandes.
3. Vorträge.

Dazwischen einfaches gemeinsames Frühstück in der Technischen Hochschule.
Nachmittags 5 Uhr: Gemeinsames Essen im Hotel Bristol.

Dienstag, den 22. Mai.

Vormittags 8 Uhr: Im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule: „Herstellung eines Glashafens durch Tonguss" nach Dr. Weber.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung im Hörsaal des physikalischen Instituts.

1. Vorträge.
2. Beschlussfassung über die Anträge des Vorstandes und Wahlen.
3. Vorträge.

Nachmittags $1^1/_2$ Uhr: Gemeinsames Frühstück im Hotel Bristol.
Abends $7^1/_2$ Uhr: Festessen auf dem Königl. Belvedere.

Mittwoch, den 23. Mai.

Ausflug nach der Bastei.

Preis der Teilnehmerkarte 20 Mk., der Damenkarte 10 Mk. einschliesslich der gemeinsamen Mahlzeiten am 21. und 22. Mai sowie des Festessens.

Der Ortsausschuss in Dresden empfiehlt folgende Hotels und bezeichnet zeitige Vorausbestellungen als dringend erforderlich:

Hotel Bristol 2,50 bis 6 Mk. pro Bett, Frühstück 1 Mk.; Grand Union Hotel 4 Mk. pro Bett inklusive Frühstück; Europäischer Hof 3 bis 6 Mk. pro Bett, Frühstück 1,25 Mk.; Hotel Höritzsch nur Zimmer mit zwei Betten 5,50 bis 9 Mk.; Hotel Kaiser Wilhelm 2,50 bis 5 Mk. pro Bett, Frühstück 1,20 Mk.; Central Hotel pro Bett von 2,50 Mk. an aufwärts; Hotel Monopol 2,50, 3, 4 und 5 Mk. pro Bett; Hotel Bellevue ein Bett von 4 Mk. an, zwei Betten von 7 bis 16 Mk., Frühstück 1,50, bezw. 1,75 Mk.; Hotel drei Raben von 2,50 Mk. an aufwärts, Frühstück 0,85 Mk.; Webers Hotel 2,50 bis 5 Mk. pro Bett, Frühstück 1,25 Mk.

Die sieben erstgenannten Hotels liegen in der Nähe des Hauptbahnhofes, die drei letztgenannten in der Nähe der Gemäldegalerie und der Oper.

Die geschäftliche Tagesordnung wird sein:

1. Beratung und Beschlussfassung über die Anträge des Vorstandes.
2. Bericht der Rechnungsprüfer.
3. Wahlen.

Die endgültige Tagesordnung wird den Herren Mitgliedern Anfang Mai zugestellt.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 20. April 1906. Nr. 16. (S. 317—328.)

ÜBER DIE WIRKUNG ORGANISCHER KOLLOIDE AUF DIE ELEKTROLYTISCHE KUPFERABSCHEIDUNG (GLANZGALVANISATION).

Von *Erich Müller* und *Paul Bahntje*.

(Aus dem elektrochemischen Institut der Herzoglichen Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Durch Reduktionsmittel kann man bekanntlich eine grössere Zahl von — besonders edlen — Metallen aus dem Ionenzustand in den metallischen überführen. Unter gewissen Umständen, in sehr verdünnten Lösungen, gelingt es dabei, die Metalle in kolloïdaler Lösung zu erhalten. Nun erfolgt die Abgabe der Ladungen von einem Metallion besonders leicht und glatt an der Kathode einer stromdurchflossenen Metallsalzlösung; dabei scheiden sich aber die Metalle meist im kristallinischen Zustande ab. Die Möglichkeit, dass auch hier Kolloïde entstehen, ist jedenfalls deshalb gering, weil die zur galvanischen Metallfällung benutzten Lösungen starke Elektrolyte sind, welche eventuell entstehende Kolloïde sofort ausfällen würden.

In neuerer Zeit ist nun eine ganze Reihe von Arbeiten [1]) erschienen, in denen gezeigt wird, dass gewisse organische Kolloïde die fällende Wirkung der Elektrolyte auf Hydrosole stark verzögern, dass jene also (z. B. Gelatine, Stärke, Gummi und Eiweiss) als Schutzkolloïde auftreten. Es steht danach zu erwarten, dass diese Schutzkolloïde auch auf kolloïdale Metalle, falls solche bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen primär an der Kathode entstehen, konservierend wirken, und dadurch die Natur der elektrolytischen Metallfällungen beeinflussen werden. In der Tat sprechen hierfür eine ganze Reihe von Beobachtungen. Schon von Hübl [2]) fand bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen, dass, wenn man dem Elektrolyten Gelatine zusetzte, ein glatter, sammetartiger, freilich brüchiger Kupferniederschlag entstand. Aehnlich teilt Foerster [3]) mit, dass Spuren von Kautschuk auf das abgeschiedene Metall dieselbe Wirkung wie Gelatine habe. Ferner soll nach Patenten von Placet und Bonnet [4]) ein Zusatz kleiner Mengen (1 bis 2 g auf 10 Liter) Gelatine, Gummi u. s. w. ganz allgemein für die Beschaffenheit elektrolytischer Metallniederschläge günstig sein. Weiter hat Betts [5]) gezeigt, dass das Blei aus kieselflusssaurer Lösung bei Gegenwart von Gelatine in zusammenhängender Form entsteht und H. Senn [1]), welcher über das Bettssche Verfahren eingehende Untersuchungen anstellte, fand, dass auch Kadmium unter diesen Umständen sich dem Blei analog verhalte. Schliesslich teilt noch Snowdon [2]) mit, dass das Silber aus salpetersaurer Lösung beim Zusatz von Gelatine nicht kristallinisch, sondern amorph ausfällt.

Die meisten der genannten Beobachter machen sich keine Vorstellung über die Funktion der zugesetzten organischen Substanzen. Erst Snowdon, dessen Arbeit uns nur im Auszug zugänglich war, scheint ihre Wirkung als Kolloïde erkannt zu haben, und nach einem Artikel in der Allgemeinen Chemiker-Zeitung 1906, S. 202 hat Bancroft in einem Vortrag den Einfluss gewisser organischer Stoffe als Kolloïde auf verschiedene elektrolytische Metallfällungen mitgeteilt. Wenn demnach unsere Mitteilung auch nichts prinzipiell Neues bringt, so konnten wir doch durch Elektrolysen von Kupfersulfatlösungen unter Zusatz solcher Kolloïde genauer ermitteln, in welcher Weise letztere wirken. Dabei ergaben sich einige interessante Erscheinungen, die wir noch nirgends beschrieben fanden und die deshalb hier mitgeteilt seien. Es wurde ausgegangen von einer systematischen Untersuchung über die Natur des kathodisch niedergeschlagenen Kupfers in ihrer Abhängigkeit von der Art der oben genannten Schutzkolloïde und den sonstigen Bedingungen der Elektrolyse, als Stromdichte, Temperatur und Zusammensetzung der Lösung.

Fünf gleichdimensionierte Glaströge 1, 2, 3, 4, 5 wurden mit 100 ccm einer Kupfersulfatlösung gefüllt, welche 0,5 Mol. $CuSO_4$ und 0,005 Mol. H_2SO_4 enthielt. In jedes der Gefässe tauchte ein als Anode dienendes, in Pergamentpapier gehülltes Kupferblech und ihm planparallel gegenüberstehend ein gleich grosses, als Kathode dienendes, nicht eingehülltes Kupferblech. Sämtliche fünf Gefässe wurden hintereinander geschaltet, so dass beim Stromdurchgang sämtliche Kathoden unter der gleichen Stromdichte von 0,0033 Amp/qcm standen. Die Temperatur betrug 17° C.

1) Siehe die Literatur bei Arthur Müller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 11.

2) Mitteilungen des k. u. k. militär-geographischen Instituts **6**, 51 (1886).

3) Z. f. Elektroch. **5**, 508.

4) Le Blanc, Monographieen über angewandte Elektrochemie **3**, 5.

5) Electrochemical Industry **1**, 407.

1) Z. f. Elektroch. **11**, 229.

2) Chem. Centralblatt 1905, II, 106.

Zu den einzelnen Elektrolyten wurden dann noch folgende Zusätze gemacht:

Trog 1, kein Zusatz,
„ 2, 5 ccm Gelatinelösung,
„ 3, 5 „ Eiweisslösung (Eieralbumin),
„ 4, 5 „ Gummilösung,
„ 5, 5 „ Stärkelösung (lösliche Stärke).

Die Lösungen der Schutzkolloïde enthielten 1 g derselben auf 100 ccm Wasser; Stärke und Eiweiss lösten sich nicht vollständig und wurden die angeführten Kubikcentimeter der filtrierten Lösung entnommen. Nach 15 stündiger Elektrolyse zeigten die in Gummi- und Stärkelösung polarisierten Kathoden kein wesentlich verschiedenes Aussehen von der der kolloïdfreien Lösung. Dagegen wiesen die Kupferniederschläge, die sich in Gelatine- und Eiweisslösung gebildet hatten, ein sehr merkwürdiges Aeussere auf, wie es Fig. 110 u. 111 erkennen lassen. Das Gelatinekupfer hatte das Aussehen, als ob von dem oberen Rande der Kathode geschmolzenes

Fig. 110. Fig. 111.

Kupfer in prachtvoll glänzenden Streifen herabgeflossen sei, während auf der Kathode in der Eiweisslösung in grosser Zahl kleine, glänzende und ziemlich gleichmässig verteilte, harte Warzen fest aufsassen. Diese beiden Kupferniederschläge wiesen auch ein merklich höheres Gewicht auf, als die anderen.

Das Gewicht des durch die gleiche Strommenge gefällten Kupfers betrug:

Trog 1 ohne Kolloïd 0,5078 g *Cu*,
„ 2 Gelatine 0,5198 „ *Cu*,
„ 3 Eiweiss 0,5140 „ *Cu*,
„ 4 Gummi 0,5089 „ *Cu*,
„ 5 Stärke 0,5079 „ *Cu*.

Es bestand zunächst die Vermutung, dass die eigentümliche streifige Struktur des Gelatinekupferniederschlages (Fig. 110) durch gute Rührung des Elektrolyten sich in einen ebenmässig glänzenden Ueberzug würde verwandeln lassen. Indessen zeigten zwei Kathoden, die unter sonst ganz gleichen Bedingungen (Elektrolyt: 100 ccm 0,5 molar $CuSO_4$-Lösung, 0,01 n. an H_2SO_4 + 5 ccm Gelatinelösung, D_K = 0,0055 Amp/qcm, Dauer 4 Stunden) erhalten wurden, nur dass bei der einen gerührt wurde, bei der anderen aber nicht, dass die Rührung die glänzenden Streifen nur im Sinne der Flüssigkeitsbewegung verlegt. Nun wurde dazu geschritten, den Einfluss der Gelatinekonzentration auf den Niederschlag zu ermitteln, indem wieder fünf Tröge hintereinander geschaltet wurden, die je eine Lösung von 0,5 molarer, 0,01 n.-schwefelsaurer Kupfersulfatlösung enthielten. Nach 20 stündiger Elektrolyse mit D_K = 0,0055 Amp/qcm wurden folgende Resultate erhalten:

Zusatz von Gelatinelösung in ccm	Aussehen der Kathode
1	Matt streifig, aber deutlich unterschieden von gewöhnlichem Elektrolytkupfer.
5	Wenig streifig, stark glänzend.
10	Stark streifig, stark glänzend
25	Glatt, matt glänzend.
50	Schwarz und schwammig.

Von wesentlichem Einfluss erwies sich die Stromdichte. Mit dem Ansteigen derselben werden die bei nicht zu hohem Gelatinezusatz auftretenden glänzenden Streifen breiter und breiter und bei einer Stromdichte von 0,035 Amp/qcm erhält man prächtige, vollständig homogene, spiegelblanke Kupferüberzüge. Der enorme Unterschied in dem Aussehen eines solchen Metallniederschlages von dem des gewöhnlichen Elektrolytkupfers lässt sich leider im Bilde nicht zeigen. Eine wechselnde Konzentration der Schwefelsäure in den Grenzen von 0,01 bis 1 n. ändert an den bei konstanter Stromdichte erhaltenen Resultaten nichts, so lange man nur darauf achtet, dass keine Wasserstoffentwicklung auftritt.

Wenn man sich mit der Stromdichte einigermaassen unter dem letztgenannten Werte hält, bekommt man, wie schon erwähnt, das Kupfer von streifiger Struktur und bei stattgehabter Rührung, und genügend langer Dauer lassen sich dann Kathoden mit ganz eigenartigen, erhabenen Zeichnungen erhalten, wie es Fig. 112 wiedergibt (erhalten in einer Lösung: 0,5 molar an $CuSO_4$, 0,1 molar an H_2SO_4, 1 g Gelatine pro Liter, D_K = 0,016 Amp/qcm).

Erhöhung der Temperatur, bei der die Elektrolyse stattfindet, wirkt ähnlich so, wie eine Verminderung der Stromdichte, so dass man also, um auch bei höherer Temperatur ebenmässige, glänzende Niederschläge zu erhalten, die Stromdichte entsprechend höher bemessen muss.

Was die Theorie der Entstehung der durch das organische Kolloïd so sehr veränderten

Kupferniederschläge anlangt, so ist für dieselbe vor allem zu beachten, dass die Gelatine nur dann einen Einfluss auf den Kupferniederschlag hat, wenn die Lösung sauer ist. In Lösungen des Kaliumkupfercyanürs, welche durch Cyankaliumüberschuss schwach alkalisch waren, liess sich kein wesentlicher Unterschied in der Metallfällung mit und ohne Gelatine erkennen. Auch bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen, welche Snowdon unter Gelatinezusatz ausführte, konnten wir bemerken, dass in cyankalischen Lösungen die Gelatine auf den Silberniederschlag nicht den mindesten Einfluss ausübt, während dies in neutralen und sauren Nitratlösungen deutlich der Fall ist.

Wie eingangs erwähnt, machten wir uns die Vorstellung, dass Kupfer, wenn ihm an der Kathode seine Ladungen genommen werden, zunächst im kolloïdalen Zustand auftritt, und durch das organische Schutzkolloïd in diesem erhalten wird. Es ist dann sehr wahrscheinlich, dass der Strom das — wie man es nennen könnte — komplexe Kolloïd elektroendosmotisch auf die Kathode presst. Diese Ansicht verlangt, dass das komplexe Kolloïd unter dem Einfluss eines Potentialgefälles nach der Kathode wandert. Da man es hier mit einem Kolloïd zu tun hat, welches sich gewissermaassen aus zwei Kolloïden zusammensetzt, so wird die Wanderungsrichtung davon abhängen, welches von den beiden Kolloïden dem anderen seinen Wanderungssinn aufzwingt.

Gegen unsere Ansicht der endosmotischen Anpressung auf die Kathode schienen zunächst die Angaben zu sprechen, dass sowohl kolloïdale Metalle, als auch Gelatine in wässeriger Lösung negativ geladen sind und also nach der Anode wandern [1]). Aber gerade die Beobachtung, dass die Gelatine nur in saurer und nicht in alkalischer Lösung ihren eigentümlichen Einfluss auf den Kathodenniederschlag ausübte, legte die Vermutung nahe, dass durch die Säure die Verhältnisse geändert werden. In der Tat ist es ja bekannt, dass Eiweiss in alkalischer Lösung zwar nach der Anode, in saurer aber nach der Kathode getrieben wird, und das gleiche hat neuerdings Perrin [2]) für eine Reihe suspendierter Metalloxyde festgestellt. Es liess sich denn auch durch einen Versuch leicht zeigen, dass sich die Gelatine in wässeriger Lösung ganz ebenso verhält wie das Eiweiss.

In ein U-förmig gebogenes Glasrohr wurde eine erwärmte wässerige Gelatinelösung, die 0,01 n.-alkalisch war, in solcher Menge gebracht, dass sie nach dem Erstarren die beiden Schenkel voneinander trennte; in jeden der letzteren wurde eine Lösung von 0,01 n. Natronlauge gefüllt und je ein Platinblech eingetaucht. Nachdem der Stand der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln angemerkt war, wurde an den beiden Blechen eine geeignete Potentialdifferenz eine Zeit lang aufrecht erhalten. Damit die Gelatinelösung nicht unter der Stromwärme zum Schmelzen kam, wurde der ganze Apparat in Eis gebettet. Es zeigte sich alsbald, dass in dem Kathodenabteil die Lauge über die angebrachte Marke emporstieg, während an der Anode starkes Schäumen und eine flockige Abscheidung zu erkennen war. Wurde derselbe Versuch wiederholt nur mit dem Unterschiede, dass die Gelatine und die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln 0,01 n. schwefelsauer waren, so trat das Umgekehrte ein: Die Flüssigkeit im Anodenabteil stieg über die Marke und an der Kathode trat Schäumung und Abscheidung von Flocken ein.

Fig. 112.

Liess sich so nachweisen, dass in saurer Lösung die Gelatine nach der Kathode wandert, so war es nicht möglich, zu ermitteln, wie sich kolloïdales Kupfer unter diesen Umständen verhält. Da aber das Ausfällen kolloïdaler Metalle durch Elektrolyte aus den Hydrosolen durch Gegenwart von Gelatine verzögert wird, so darf man wohl annehmen, dass letztere die kolloïdalen Metallteilchen gewissermaassen umhüllt und deren Wanderungsrichtung mitbestimmt. Man kann sich dann vorstellen, dass das Metall mitsamt dem umhüllenden, organischen Kolloïd

1) Siehe unter anderem F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 91 ff.
2) Siehe F. Foerster, l. c.

durch Elektroendosmose auf die Kathode gepresst wird. Schon unsere oben angeführten Bestimmungen der durch die gleiche Strommenge bewirkten Gewichtszunahme der Kathode zeigen das grössere Gewicht des bei Gegenwart von Gelatine erhaltenen Kupfers und weisen darauf hin, dass ausser dem Metall noch ein anderer Stoff sich abgeschieden hat. Bei einem länger andauernden Versuche liess sich dieses mit grösserer Gewissheit bestätigen. Ungefähr 1 Liter einer Lösung, welche 0,5 molar an Kupfersulfat und 0,5 n. an Schwefelsäure war und 1 g Gelatine gelöst enthielt, wurden mit einer $D_K = 0{,}035$ Amp/qcm elektrolysiert. Während sich in einem, in den gleichen Stromkreis dahintergeschalteten gewöhnlichen Oettelschen Kupfercoulometer (ohne Gelatine) 42,71 g Kupfer abgeschieden hatten, wurden in jenem 43,6 g erhalten. Das Mehr bei Gegenwart von Gelatine betrug mithin 2,08 %. Dass dieses einem Gehalt an organischer Substanz zuzuschreiben ist, liess sich wie folgt zeigen.

6,5108 g des in der Gelatinelösung erhaltenen Kupfers wurden möglichst zerkleinert, gesiebt und in einem Rosetiegel zunächst unter Luftzutritt und dann im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht, das Kupfer wog danach noch 6,3900 g, hatte also 1,85 % verloren[1]). Es ist sehr wahrscheinlich, dass die hierdurch im Niederschlag nachgewiesene organische Substanz nichts anderes ist als Gelatine, denn wenn man derartiges Kupfer über einer Bunsenflamme erhitzt, so bemerkt man leicht den Geruch, den auch verbrennender Leim von sich gibt. Nach längerem Kochen des Kupferpulvers in Wasser wurde freilich an dieses keine organische Substanz abgegeben.

Auch in dem nach dem Bettsschen Verfahren unter Gelatinezusatz erhaltenen Elektrolytblei erkannte H. Senn einen Gehalt an organischer Substanz. Er führt aus: „Glüht man von dem Blei eine kleine Menge im Glührohr, so tritt ein Geruch nach organischen Stoffen auf, herrührend von der Gelatine, welche sich wahrscheinlich an der Abscheidung des Bleis beteiligt und von diesem spurenweise eingeschlossen wird."

Das spezifische Gewicht des Gelatinekupfers ist geringer als das des gewöhnlichen Elektrolytkupfers. Während dasselbe sich bei letzterem nach zwei Bestimmungen zu 8,63, resp. 8,68 ergab, zeigten zwei verschiedene Proben des Gelatinekupfers 8,40 und 8,19. $15^0 : 15^0$. Es ist in halbwegs dicken Schichten ausserordentlich spröde, so dass es beim Biegen der als Unterlage dienenden Kathode sofort zerbricht.

1) Soviel sich zur Zeit ersehen lässt, ist der so bestimmte Verlust des Kupfers an verschiedenen Stellen nicht ganz gleich.

Im elektromotorischen Verhalten konnte zwischen dem gewöhnlichen und dem Gelatinekupfer kein wesentlicher Unterschied bemerkt werden. Beide stimmten in ihrem Potential gegen molare Kupfersulfatlösung bis auf 2 Millivolt überein.

Nachdem festgestellt war, dass sich die Gelatine gegenüber Säuren und Alkalien — was die Wanderungsrichtung anbetrifft — ganz wie das Eiweiss verhält, war es nicht ausgeschlossen, dass auch die anderen von uns zur Untersuchung bezüglich ihres Einflusses auf den Kupferniederschlag ausgewählten organischen Kolloïde, Gummi und Stärke, sich ebenso verhielten. Hierüber liess sich bisher noch kein sicherer Aufschluss erhalten. Indessen veranlasste diese Ueberlegung eine Wiederholung der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen in Gegenwart dieser beiden Stoffe bei höherer Konzentration der Schwefelsäure, da es ja möglich war, dass bei den früher verwendeten schwach sauren Lösungen die Wanderung der genannten Kolloïde noch nicht nach der Kathode stattfand. In diesem Falle konnten sie nach der Vorstellung, die wir uns über ihre Wirkung machen, den Kathodenniederschlag nicht beeinflussen. In der Tat riefen denn auch in 0,5 n. schwefelsauren Kupfersulfatlösungen Gummi und Stärke ein deutlich verändertes Aussehen des Metallniederschlages auf. Das Kupfer fällt hier zwar nicht, wie bei der Gelatine, in Gestalt einer spiegelnden Fläche, aber es hat nicht den kristallinen Habitus des gewöhnlichen Elektrolytkupfers, sondern besitzt ein durchaus amorphes wachsartiges Aussehen; das mit Gummi erhaltene Kupfer weist indessen stellenweise einen matten Glanz auf.

Von wesentlichem Einfluss auf die Natur, resp. das Aussehen der Kathode erwies es sich bei sämtlichen organischen Kolloïden, ob man es mit einer klaren Lösung zu tun hatte, oder ob feinsuspendierte sichtbare Teilchen sich in ihr befanden. Es kam häufig vor, dass unter scheinbar ganz gleichen Bedingungen bei Gegenwart von Gelatine einmal das Kupfer als spiegelnder Ueberzug erhalten wurde, das andere Mal nicht. Im letzteren Falle war es dann nur nötig, den Elektrolyten einmal zu filtrieren, um wieder den spiegelnden Ueberzug zu bekommen. Als wir diesem Umstande gebührend Rechnung trugen, ergab auch die Elektrolyse unter Zusatz von Eiweiss einen glänzenden Ueberzug, der freilich den mit Gelatine erhaltenen an Schönheit nachstand, sich aber ganz bedeutend von dem unterschied, den wir zu Beginn mit nicht filtrierter Lösung erhielten (siehe Fig. 111).

Beim Rückblick auf die erhaltenen Resultate zeigt es sich, dass in der Reihenfolge: Gelatine — Eiweiss — Gummi — Stärke der Kupferniederschlag vom stark glänzenden zum matten

amorphen Aussehen sich ändert. Es ist dieses dieselbe Reihenfolge, welche Zsigmondy[1]) für die Goldzahl dieser Kolloïde in steigender Ordnung angibt, und deshalb sehr wahrscheinlich, dass das Auftreten des hohen Glanzes daran gebunden ist, dass das organische Schutzkolloïd das an der Kathode auftretende kolloïdale Metall in Gestalt sehr feiner Teilchen erhält.

Die Elektrolyse unter Zusatz von Gelatine eröffnet hier beim Kupfer die Möglichkeit der direkten Glanzgalvanisation. Wie sich andere Metalle in dieser Beziehung verhalten, wurde noch nicht untersucht.

Braunschweig, 26. März 1906.

(Eingegangen: 28. März.)

1) Siehe A. Müller, l. c. die Tabelle.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER AKKUMULATORENTECHNIK IM JAHRE 1905.

Von Dr. *Max Roloff* und Dr. *Erich Siedle.*

(Fortsetzung von S. 223.)

Ein Artikel über negative Bleischwammplatten findet sich in Nr. 134 (Jahrg. 1905) des Centralblattes für Akkumulatoren und Elementenkunde. Der Verfasser, Dr. Diamant, bespricht darin eine dem Akkumulatorentechniker sehr bekannte Erscheinung. Man beobachtet häufig bei negativen Platten, also Platten, die in aufgeladenem Zustand schwammiges, poröses Blei haben, dass ihre Kapazität sich allmählich verringert. Als Ursache findet man dann eine Verdichtung der Oberfläche, eine Verstopfung der Poren.

Schwammiges, poröses Blei bietet dem Elektrolyten grosse Angriffsfläche, sowie gute Diffusionsmöglichkeit. Durch die erwähnte Veränderung wird die Säurezirkulation immer mehr und mehr erschwert, wobei natürlich die Kapazität bedeutend heruntergeht. Im Innern einer solchen Platte finden sich kleine Hohlräume oder Blasen, die Oberfläche ist immer mehr und mehr verdichtet. Das metallische Blei ist also scheinbar aus dem Innern an die Oberfläche gewandert.

Diese Erscheinung erklärt der Verfasser aus den Löslichkeitsverhältnissen des Bleisulfates in Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Letztere sind exakt noch nicht festgelegt. Jedoch kann man wohl mit Dolezalek[1]) annehmen, dass die Kurve einen ähnlichen Verlauf hat, wie die für Bleichlorid gegenüber HCl-Lösungen verschiedener Konzentration[2]). Jedenfalls deuten die spärlichen und verstreuten experimentellen Daten darauf hin, dass bei den als Füllsäuren für Akkumulatoren üblichen Konzentrationen die Löslichkeit mit steigender Konzentration der Säure wächst. Bei der Ladung einer Platte wird nun in den Poren viel Schwefelsäure frei, die hinausdiffundiert, wie man an dem Auftreten von Schlieren längs den Platten beobachten kann. Diese Schwefelsäure hoher Konzentration löst einen Teil noch unzersetzten Bleisulfates und transportiert ihn nach aussen.

Hier nimmt sie an Konzentration ab, verliert also an Lösungsvermögen, wodurch ein Teil des Bleisulfates sich auf der Platte niederschlägt und so die Poren verstopft. Beim weiteren Verlauf der Ladung wird dann natürlich dieses zunächst in metallisches Blei umgewandelt, das dann in dichter, nicht poröser Kruste die Oberfläche bedeckt und die weitere Zirkulation des Elektrolyten hindert.

Um experimentell diese Erörterungen zu prüfen, setzte Verfasser der Masse einiger negativen Platten Calciumsulfat bis zu 3 % der Glätte zu, da dieses Salz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Bleisulfat zeigt. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung. Nach etwa 20 Entladungen war die Platte mit kristallinischem Calciumsulfat bedeckt. Auch stimmt mit der Theorie des Verfassers die Beobachtung überein, dass, wenn erst einmal die Bildung der Bleikruste begonnen hat, sie auch sehr schnell weiter vorwärts schreitet. Mit zunehmender Verstopfung der Poren wird die Zirkulation des Elektrolyten immer mehr erschwert. Die Säure bleibt immer länger mit dem Sulfat in den Poren in Berührung und hat um so mehr Gelegenheit, sich zu sättigen.

Diese von Diamant diskutierte Erscheinung ist dem Akkumulatorentechniker wohl bekannt. Jedoch hat sie nichts mit der sogen. „Verbleiung" zu tun, wie Verfasser behauptet. Unter Verbleiung der negativen Platten versteht man eine Verdichtung des Bleischwammes durch die ganze Masse hindurch, wie man sich auch durch Anschneiden einer verbleiten Platte überzeugen kann. In diesem Falle bietet das sich mehr und mehr verdichtende Blei eine immer geringere Berührungsfläche, wodurch die Kapazität stetig abnimmt. Die von Diamant besprochene Erscheinung ist

1) Vergl. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators.

2) Vergl. von Ende, Dissertation. Göttingen 1899.

vielmehr als eine der Ursachen der Sulfatierung negativer Platten anzusehen.

Um negative Masseplatten vor der Verbleiung zu schützen, gibt man zu der Masse häufig fein verteilte inerte Stoffe als Zusatz. Wird die Menge eines derartigen Zusatzes zu hoch bemessen, so ist sie leicht die Veranlassung zur Bildung von Höhlungen im Innern der Masse, wodurch letztere an Kontakt verliert. Deshalb presst Pescatore (engl. Patent 1905, 1036) die Masse fest zwischen zwei Hartbleigitter und hindert sie so mechanisch an der Ausdehnung.

Ein Verfahren zur Regenerierung negativer Platten mit abnehmender Kapazität hat sich Kieseritzky (engl. Patent 1905, 21211) patentieren lassen. Der Erfinder baut zwischen die negativen und positiven Platten kleine Holzbretter ein. Die im Holz befindlichen Substanzen werden vom Elektrolyten langsam gelöst, und diese haben einen aufbessernden Einfluss auf die Negativen. Ausser Holz kann man auch verwandte Stoffe, wie Bambus, Schilf, Torf u. s. w., verwenden. Da eine chemische Wirkung vorliegt, ist es auch nicht nötig, die Substanzen in den Raum zwischen den Platten zu bringen. So genügt das Hineinhängen eines mit Spänen oder Fasern gefüllten Säckchens in den Elektrolyten am Ende des Plattensatzes. Unerlässlich ist jedoch die Auslaugung des Holzes u. s. w. mit alkalischen Flüssigkeiten, da die in den Zellstoffen enthaltenen organischen Säuren die positiven Platten binnen kurzem zerstören würden. Die Verwendung von Holzbrettchen für Akkumulatoren ist schon älter, jedoch dienten sie früher nur lediglich zur Isolation bei Typen mit besonders eng eingebauten Platten, also als Ersatz für perforiertes Hartgummiblech oder dergl. und wurden deshalb noch mit Säuren, Kupferoxydammoniak, Alkohol u. s. w. ausgelaugt, damit nur reine Cellulose übrig bleiben sollte. Die zur Aufbesserung der Negative dienenden Stoffe gingen dabei naturgemäss verloren.

Von neueren Maschinen für die Fabrikation beanspruchen nur drei näheres Interesse. Beim Giessen von Grossoberflächen-Platten unter Druck besteht der Uebelstand, dass die der Eingussöffnung gegenüberliegenden Luftkanäle sich bald erwärmen, und dass flüssiges Blei aus ihnen heraustritt. Ein dichtes Gussstück ist dann nicht mehr zu erzielen. Charles Vellino (D. R.-P. Nr. 158421) ist es bei seiner Konstruktion gelungen, dadurch diesem Uebelstand abzuhelfen, dass er das der Eingussöffnung gegenüberliegende Ende und die Luftkanäle stark abkühlte. Bei dieser Anordnung erstarrt das Blei sofort, sobald es in der Form die Mündung der Luftkanäle erreicht, und schliesst sie so selbsttätig ab. Infolgedessen kann der auf dem Blei lastende Druck auch beliebig gesteigert werden, ohne dass Blei aus der Form entweicht, wodurch dann Gussstücke von grosser Dichte erzielt werden.

Die Berliner Akkumulatoren- und Elektrizitätsgesellschaft hat sich ebenfalls eine Maschinenkonstruktion zur Herstellung von Grossoberflächen-Platten schützen lassen (Zusatz zum Patent Nr. 148618). Sie giesst jedoch nicht die Platten, sondern erzeugt eine grosse Oberfläche durch Aufrauhung und Rippung einer glatten Platte, ein Verfahren, das die ehemaligen Pollak-Akkumulatorenwerke auch anwendeten. Die Maschine hat eine Anzahl Kämme mit feststehenden Messern, die langsam gegen die sich hin- und herbewegende Platte vorgeschoben werden. Die Bearbeitung geht so lange vor sich, bis die Rillen eine genügende Tiefe erlangt haben und in der Mitte nur ein schwacher Kern übrig bleibt.

E. Franke & Co. haben eine neue Schmiermaschine (D. R.-P. Nr. 158098) konstruiert. Diese besteht der Hauptsache nach aus einer Trommel mit einem senkrecht zu den begrenzenden Kreisflächen stehenden Schlitz. Unter diesem Schlitz bewegt sich langsam das zu pastierende Gitter. In der Trommel befindet sich auf einer excentrisch angebrachten Welle ein Kranz von Abstreichern. Die Masse wird durch ein endloses Band der Trommel zugeführt. Eine bestimmte Menge wird durch je einen Abstreicher abgeteilt und durch den Schlitz in das sich langsam fortbewegende Gitter gedrückt.

Die mit vieler Reklame in die Welt gesetzte Edisonsche Erfindung, deren Priorität Jungner in Schweden beansprucht, ist trotz aller Mühen der beteiligten Kreise noch nicht für den Markt reif und konnte keinesfalls bisher den Konkurrenzkampf mit dem Bleisammler aufnehmen. Die wissenschaftliche und technische Seite dieser Akkumulatoren ist auf der letzten Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe in den Vorträgen von Professor Elbs und Dr. Gräfenberg erörtert worden[1]).

Während, wie bereits erwähnt, der Bleiakkumulator für Traktionszwecke durchschnittlich 30 bis 35 Wattstunden pro Kilogramm Gewicht liefert, kommt man bei neuen Edisonzellen keinesfalls über 24 Wattstunden. Zudem nimmt die Kapazität nach einiger Betriebsdauer erheblich ab. Eine Zukunft hätte das Element vielleicht als Zünderzelle oder als Pufferelement für kleinere Batterieen, da es kurze starke Stromstösse vorzüglich vertragen kann. Bei seiner neuesten Type verwendet Edison (engl. Patent 26948) elektrisch geschweisste Kästen mit ebenso aufgeschweisstem Deckel. Das

1) Vergl. Z. f. Elektroch. **1905**, 735 bis 739.

Ventil, das den Austritt von Schaum bei der Ladung verhindern soll, enthält jetzt einen hohlen Glaskörper im Innern des Ventilbehälters. Letzterer hat oben ein kleines, durch einen Deckel verschlossenes Loch. Wird der Druck zu gross, so hebt sich der Glaskörper und der Deckel lässt das Gas entweichen. Zur positiven Masse setzt Edison neuerdings 6 bis 9 % Wismuthydroxyd zu, wodurch die Kapazität der positiven Masse sich um 20 % erhöhen soll.

Ueber die Zusammensetzung der eigentlich elektrochemisch wirksamen Masse in der positiven Elektrode hat Zedner in dieser Zeitschrift eine Arbeit veröffentlicht[1]). Seine Potentialmessungen von künstlich dargestelltem wasserhaltigem Ni_2O_3 ergaben dasselbe Potential, wie bei einer positiven Jungner-Platte. Jedoch dürfte damit die Natur des chemischen Vorganges in der positiven Platte doch nicht endgültig aufgeklärt sein, da die Entladung der positiven Platte in mehreren Stufen erfolgt.

Im D. R.-P. Nr. 159393[2]) lassen sich Dr. Roloff und Harry Wehrlin eine positive Elektrode für alkalische Sammler schützen, deren wirksamer Bestandteil eine schwarze Modifikation des gewöhnlichen grünen Nickelhydroxyds ist, die dasselbe Potential hat, aber der Elektrode eine höhere Kapazität verleiht. Hergestellt wird die Modifikation dadurch, dass man zu einer Nickelsalzlösung eine Spur Silbersalz zugibt (auf 1 g-Atom Ni $^1/_{20}$ g-Atom Ag) und dann das Hydroxyd ausfällt. Hier wirkt vielleicht das mitausfallende Silberhydroxyd als Katalysator bei der Bildung eines wasserhaltigen Nickelhydroxyds, dem wohl die Formel

$$Ni(OH)_2 + 2H_2O$$

zuzuschreiben ist, während das grüne Hydroxyd wasserfrei ausfällt. Zur Herstellung der negativen Elektrode verwendet Roloff (D. R.-P. Nr. 162199) Hammerschlag Fe_3O_4. Entgegen der Behauptung von Edison, dass das magnetische Oxyd Fe_3O_4 wegen seiner geringen Reduzierbarkeit nicht brauchbar sei, hat sich herausgestellt, dass es dennoch gut zu verwenden ist, wenn man das technische Präparat auf magnetischem Wege von den ihm stets beigemengten Quantitäten von Eisenoxydul und Eisenoxyd befreit.

1) Z. f. Elektroch. **1905**, 809.

2) Centralbl. f. Akkumulatoren **1905**, 120.

Ferner hat Edison (D. R.-P. Nr. 163342) eine negative Elektrode aus Kobaltoxyd sich schützen lassen, der zur Erhöhung der Leitfähigkeit metallisches Quecksilber allein oder in Verbindung mit Silber und Kupfer zugesetzt wird.

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit setzen Gottfr. Hagen und Jungner der positiven Masse entweder ein Gemenge von Flockengraphit und Graphitpulver zu, oder vernickelte Graphitschuppen (D. R.-P. Nr. 158800; engl. Pat. 21402 und 21403). Als Zwischenlage wollen sie Kunstseide verwenden, und zwar eine Cellulose, die aus Kupferoxydammoniak-Lösung durch Schwefelsäure ausgeschieden wird (D. R.-P. Nr. 165233).

Um das Herausfallen der Masse aus gepasteten Platten zu verhindern, die mit perforiertem Blech als Hülle umgeben sind, benutzt H. Wehrlin (D. R.-P. Nr. 162200) dünne Metallmembrane aus im Elektrolyten unlöslichem Metall in Form feiner Schuppen, die der aktiven Masse in grösserer Menge zugesetzt und mit denen die Löcher der perforierten Hülle von innen bedeckt werden. Diese Verwendung beruht auf der von verschiedenen Forschern beobachteten Erscheinung, dass dünne Metallmembrane, wenn sie als Mittelleiter gebraucht werden, den Stromlinien im Elektrolyten vollkommenen Durchgang gestatten und sich nicht polarisieren. Sie wirken also als Diaphragmen. Es ist diese Erscheinung wahrscheinlich auf das Vorhandensein feiner Poren zurückzuführen. Durch Verwendung dieser Membrane wird ausserdem noch bewirkt, dass bei eventuellem Schrumpfen der Masse der Kontakt zwischen ihr und der sie umgebenden Hülle nicht gestört wird, ausserdem erhöhen die Metallschuppen die Leitfähigkeit im Innern der Masse und ersetzen so den Flockengraphit.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

S. Kokosky, Berlin. D. R.-P. Nr. 168297, Kl. 21b. Patentiert vom 10. 5. 04, ausgegeben am 24. 2. 06. **Thermoelement für pyrometrische Zwecke unter Verwendung von Kohle als Elektrodenmaterial.** Die Le Chatelier-Thermoelemente dürfen nur bis 1600° benutzt werden, sind auch wegen des teuren Materials (Pt und $PtIr$) sehr dünn und zerbrechlich. Erfinder benutzt Kohle, Graphit und andere Kohlearten, oder Mischungen derselben. Die Stoffe gelangen entweder in Form von Stäben nach Art der Bogenlichtkohlen zur Verwendung, oder sie werden in Pulverform in U-Röhren aus feuerfestem Material eingepresst, indem z. B. der eine Schenkel mit Graphit, der andere mit Retortenkohle gefüllt wird. Das Ganze wird mit feuerfestem Material umgeben. Erfinder gibt nicht an, wie gross die Thermokraft einer solchen Kombination ist, sie sei „genügend gross", auch könne man ja mehrere Elemente hintereinander schalten. H. D.

William Hoskins, La Grange (U. S. A.). D. R.-P. Nr. 168412, Kl. 21b. Patentiert vom 29. 12. 04, ausgegeben am 5. 3. 05. **Thermoelement.** Dasselbe besteht aus einer Legierung von Nickel mit einem Metall der Chromgruppe (Cr, M, W, U) einerseits und einer $CuNi$-Legierung anderseits (Eisen statt Nickel ist bereits früher benutzt worden). Die dem

Patent zu Grunde liegenden Zahlen für die EMK beziehen sich auf eine Temperaturdifferenz von 1000° und sind:

— *Cu* gegen Wolframstahl mit 19% W + 0,003 Volt,
— „ „ „ „ 2,0% W + 0,005 „
+ „ „ Nickelwolfram mit < 30% W — 0,012 „
+ „ „ Nickelchrom mit 10% Cr — 0,013 „
+ „ „ Nickelmolybdän m. 15,6% Mo — 0,017 „

Die Ni-Legierungen haben höhere Schmelzpunkte und geringere Oxydationsgefahr als die Fe-Legierungen. Da Kupfer schon gegen 1050° schmilzt, wählt man statt seiner besser Nickel oder Kobalt oder $NiCu$-Legierung von 65% Cu. Am vorteilhaftesten ist es, den negativen Bestandteil aus einer Legierung von 10% Cr und 90% Ni, oder 15% Mo und 85% Ni, oder 20% W und 80% Ni herzustellen. Die Stangen aus solchen Legierungen lassen sich leicht miteinander verschweissen. H. D.

W. C. Heraeus, Hanau. D. R.-P. Nr. 168644, Kl. 21h. Patentiert vom 23. 2. 05, ausgegeben am 12. 3. 06. Einrichtung zur Sicherung der Heizwiderstände **elektrischer Oefen**, wie Muffeln und dergl., gegen schädliche Strombelastung. Beim Heraeusschen Platinspiralofen ist die im Maximum erlaubte Strombelastung beim Anheizen grösser als während des Betriebes, weil, wenn der Ofen warm ist, dieselbe Stromstärke den Draht auf sehr viel höhere Temperatur bringt, als zu Beginn, wo die Wärmeabgabe noch eine schnellere ist. Man muss also die Stromstärke in dem Maasse, wie der Ofen warm wird, verringern, und dazu bedarf man der Temperaturkontrolle im Ofen. Erfinder führt den Strom gleichzeitig durch einen mit der Heizspirale in Reihe geschalteten sogen. „Schaudraht", der in die Ofenwand (von aussen sichtbar) eingebaut wird; derselbe unterliegt denselben Bedingungen, wie der Heizdraht, nur dass er stets um eine gewisse Differenz kälter ist als jener; die Differenz ist um so grösser, je weiter der Schaudraht von der Heizspirale entfernt ist. Die Entfernung wird nun so abgepasst, dass der Schaudraht immer dann auf eben beginnender Rotglut sich befindet (die sich sehr scharf beobachten lässt), wenn der Heizdraht die normale Temperatur hat. Gleichzeitig dient er als Sicherung; er besteht aus Silber oder einer Legierung, deren Schmelzpunkt nicht weit über Rotglut liegt, so dass er durchschmilzt, wenn der Ofen zu warm wird. H. D.

Alfred Krause, Berlin. D. R.-P. Nr. 168271, Kl. 12i. Patentiert vom 27. 7. 01, ausgegeben am 22. 2. 06. Verfahren zur Darstellung eines hochprozentigen **Magnesiumsuperoxyds.** Fällt man Magnesiumsalze mit Na_2O_2, so bildet sich ein Gemisch von $Mg(OH)_2$ und MgO_2, welches aber schnell infolge der Anwesenheit des Wassers zerfällt. Erfinder verhindert letzteres zum Teil, indem er einmal möglichst konzentrierte Lösungen wählt, ferner Alkohol nach der Reaktion hinzufügt und schliesslich den Niederschlag schnell abfiltriert und erst auswäscht, nachdem er getrocknet ist (bei 50°). Das erhaltene Pulver enthält 27% MgO_2 und soll unbegrenzt haltbar sein. H. D.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. D. R.-P. Nr. 168272, Kl. 12i. Patentiert vom 20. 2. 03, ausgegeben am 22. 2. 06. Verfahren zur Herstellung von **Nitriten.** Die Bildung von Salpetersäure und anderen Stickoxyden aus NH_3 und Luft mittels Katalysatoren (glühendes Rohr, Platinschwamm, Platinmohr, Platindraht, Kupfer, Nickel, Eisen, Braunstein, PbO_2), wie sie mehrfach beschrieben ist (z. B. Kuhlmann [Ann. **29**, 272; **39**, 312], Schönbein [Journ. prakt. Chem. **41**, 220; **70**, 129; **81**, 265; **84**, 244; 88, 460; **105**, 206; **75**, 99], Tessié du Motay [Berichte **4**, 891], Schwarz [Polyt. Journ. **218**, 219] und in letzter Zeit Ostwald [Engl. Patent 698, 1902]), leidet an dem Uebelstand, dass nicht nur HNO_3, sondern alle möglichen Stickoxyde entstehen. Erfinderin fand, dass oberhalb etwa 650° Schwermetalloxyde (Cu, Fe oder Gemenge derselben) die NH_3-Luft-Mischung nur bis zur salpetrigen Säure katalysieren. Man nimmt am besten Gase, die nur 4 bis 5 Vol.-Prozent NH_3 enthalten. Bei 700° über Fe_2O_3 geleitet gibt das Gasgemisch einen kontinuierlichen Strom von salpetriger Säure, der nach der Befreiung von Wasser durch Soda oder Natron absorbiert wird; man erhält so gebrauchsfertige Nitritlösungen. H. D.

Gustav Kolosche, Leipzig. D. R.-P. Nr. 168854, Kl. 21b. Patentiert vom 24. 9. 03, ausgegeben am 2. 3. 06. Aus mehreren Kohlenstücken zusammengesetzte positive **Polelektrode** für galvanische **Elemente.** Die Elektrode hat die Form eines Bandes, dem man durch Zusammenlegen jede beliebige Form geben kann, und das z. B. spiralförmig mit der negativen Metallelektrode zusammen aufgewickelt werden kann. Die Elektrode besteht aus Kohlenstäben oder Kohlenröhren *a*, von denen entweder jede von der Depolarisationsmasse *b* umgeben ist, während das Ganze in einer sackartigen Umhüllung *c* steht (Fig. 113 in Seitenansicht, Fig. 114 in Aufsicht), oder die gemeinsam von der Depolarisationsmasse *b* umgeben sind (Fig. 115 und 116). Die Nähte *d* halten die einzelnen Kohlen voneinander fern. Fig. 116 zeigt solche mit dem negativen Pol (Blech) aufgewickelte Elektrode. Die Kohlenstäbe haben Metallkappen, die miteinander durch Kupferdraht verbunden sind. H. D.

Fig. 113 bis 116.

Max Binsfeld, Köln. D. R.-P. Nr. 168450, Kl. 12i. Patentiert vom 1. 10. 04, ausgegeben am 6. 3. 06. Verfahren zur Darstellung von **Nitrit.** Die Reaktion von $NaNO_3 + NH_3$ mit Zinkstaub zu Nitrit lässt sich dadurch beschleunigen, dass man einen Ueberschuss von Ammoniak wählt. 50 Teile $NaNO_3$

+ 150 Teile Wasser versetzt mit 350 Volumteilen NH_3-Lösung von 0,96 Dichte, Zusatz von 60 Teilen Zinkstaub, Temperatur durch Kühlung auf 20 bis 25° gehalten. H. D.

Albert Grünbaum, Berlin, und Eberhard Müller, Charlottenburg. D. R.-P. Nr. 167314, Kl. 48a. Patentiert vom 13. 4. 02, ausgegeben am 25. 1. 06. Vorrichtung zur Herstellung von elektrolytischen Niederschlägen **(Galvanoplastik).** Erfinder stellt zwei Trommeln axial ineinander. Die innere, die Anode, besteht aus dem Metall des Elektrolyten oder ist mit Ringen aus diesem Metall umkleidet; die äussere, kathodische Trommel besteht aus einem Metall, welches den Niederschlag ungern annimmt, z. B. Blei oder Aluminium, und enthält die zu überziehenden Gegenstände. Dieselben sind der Anodentrommel näher als die Kathodentrommel und erhalten dadurch die meisten Stromlinien. Um Kurzschluss zu vermeiden, ist die Anodentrommel mit einem Gewebe umgeben, das Strom und Flüssigkeit durchlässt, aber die direkte Berührung unmöglich macht. H. D.

Pierre J. Kamperdyk, New York. D. R.-P. Nr. 168296, Kl. 21b. Patentiert vom 31. 12. 03, ausgegeben am 2. 3. 06. Einrichtung zum gemeinschaftlichen Füllen und Entleeren der Zellen von galvanischen **Batterieen.** Die Vorrichtung besteht in Röhren, die einen Dreiweghahn besitzen und gedreht werden, um bald die Füllung, bald die Entleerung sämtlicher Zellen gleichzeitig zu ermöglichen. Sie stehen einerseits mit den Zellen, anderseits mit den Vorratsbehältern mit frischem Elektrolyt, resp. mit den zur Aufnahme des gebrauchten Elektrolyten dienenden Gefässen in Verbindung. Je nach der Stellung der Röhren läuft also die Flüssigkeit ab oder fliesst neue zu, in einer Zwischenstellung ist die Verbindung mit beiden überhaupt unterbrochen. H. D.

Ganz & Co., Eisengiesserei und Maschinenfabriks-A.-G., Ratibor. D. R.-P. Nr. 168648, Kl. 40c (Zusatz zum Patent Nr. 163448 vom 27. 8. 04). Patentiert vom 27. 8. 04, ausgegeben am 13. 3. 06. Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen **(Metalle und Natronlauge).** Das Zusatzpatent behandelt eine Vorrichtung an den Köpfen der Diaphragmenrohre *g* (Figur siehe Z. f. Elektroch. **11**, 969), die die leichte Lösung der Stromzufuhr und der Flüssigkeitszufuhr durch den Kopf ermöglicht, wenn die Diaphragmen ausgewechselt werden sollen. H. D.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. of phys. Chem. 9 (Nov. 05), 641—681. Joseph Howard Mathews. On the Relation between Electrolytic Conduction, Specific Inductive Capacity and Chemical Activity of Certain Liquids (with a Bibliography of Dielectric Constants). Der Verf. trägt in dieser Arbeit Material gegen die Dissociationstheorie und vor allem gegen die Nernst-Thomsonsche Regel betreffs Parallelität von DC und dissociierender Kraft zusammen. Solche Zusammenstellungen sind zweifellos wertvoll, denn nichts ist besser geeignet zur Stützung und Vervollkommnung einer Theorie, als die sorgfältigste Durcharbeitung von scheinbaren Ausnahmen. In dieser Beziehung haben gerade Kahlenbergs Arbeiten der Dissociationstheorie wertvolle Förderung gebracht. Eine nutzbringende Polemik muss aber stets sachlich bleiben, und man darf vor allem den Gegnern keine Behauptungen unterlegen, die sie nie gemacht haben, darf auch nicht geflissentlich stichhaltige Gegengründe der Gegner mit Stillschweigen übergehen. Leider scheint Kahlenberg die vorliegende, aus seinem Laboratorium hervorgegangene Arbeit nicht sorgfältig kontrolliert zu haben, er würde sicher nicht die Ungenauigkeiten des Verf. haben durchgehen lassen. Zunächst haben Nernst und Thomson beide ihre Regel nicht als ausnahmslos gültiges Gesetz hingestellt; die Darstellung des Verf. stellt die Sachlage aber so dar, als wenn dies geschehen sei; er hätte nur in Nernst, Theoretische Chemie, S. 374 nachzulesen brauchen, um zu sehen, dass nach Nernst für die Dissociation nicht nur die Natur des Lösungsmittels, sondern auch die des gelösten maassgebend ist; Nernst führt dort das Beispiel aus, dass HCl in Wasser stark, in Ameisensäure schwach dissociiert ist, während die Alkalichloride in beiden stark dissociiert sind. Verf. hätte den von ihm mitgeteilten Satz, „ob eine Lösung leitet oder nicht, hängt eben so sehr von der Natur des Lösungsmittels wie von dem des gelösten ab“, also besser als etwas längst Bekanntes und auch von den Gegnern Berücksichtigtes hinstellen sollen. Unter den Gegenbeweisen führt Verf. auch das flüssige NH_3 an, welches nach „Franklin und Kraus eine anerkannte Ausnahme“ der Regel sei. Verf. hätte dazusetzen sollen, dass Franklin und seine Schüler aus dieser „anerkannten Ausnahme“ längst eine „anerkannte Bestätigung“ gemacht haben, indem sie fanden, dass die hohe Leitfähigkeit in NH_3 nicht einem hohen Dissociationsgrad, sondern einer grossen Ionenbeweglichkeit zuzuschreiben ist, und dass sie quantitativ nachgewiesen haben, dass die Dissociation von Salzen in flüssigem NH_3 durchweg kleiner ist als in Wasser, entsprechend der kleineren DC. Auch der Gegengrund, dass es Lösungen gibt, die nach den Gefrierpunktserniedrigungen keine oder wenig Ionen enthalten und doch den Strom gut leiten, hätte Verf. nicht noch einmal auftischen dürfen, ohne dabei zu sagen, dass neuere Untersuchungen über dieselbe Frage in der Hydratbildung oder Polymerisation den Grund dieser scheinbaren Abweichung gefunden haben. Schliesslich wird von denjenigen, die die Dissociationstheorie als Hilfshypothese für ihre Arbeiten benutzen, nicht angenommen, dass Leitfähigkeit und Reaktionsfähigkeit von Lösungen parallel gehen müssen, sondern nur, dass sie es häufig tun. Darum sind die an sich interessanten Versuche von Kahlenberg über die Trichloressigsäure in Senföl und ihre Wirkung auf Karbonate und Metalle auch keine Beweise gegen irgend eine Theorie.

Verf. hat die DC einer Reihe von Stoffen neu gemessen und bereits bekannte kontrolliert, auch von Lösungen, deren Leitfähigkeit (bei 29°) gleichzeitig bestimmt wurde, letztere nach der Methode von Kohlrausch; die DC wurde nach der Methode von Drude mit Teslatransformator ermittelt.

Von den untersuchten Stoffen sind in Allylsenföl unlöslich: H_2Se, Citronensäure, Bernsteinsäure, Bruzinchlorid, NH_4Cl, $NiBr_2$, $CdBr_2$, PbJ_2, CdJ_2, SrJ_2, LiJ, NaJ, NH_4J; wenig löslich sind, aber ohne die Leitfähigkeit des Allylsenföls zu beeinflussen: Oxalsäure, Weinsäure, Salicylsäure, Chininsulfat, Cinchonidin, CuJ_2; stark löslich oder in allen

Verhältnissen mischbar, ohne die Leitfähigkeit zu beeinflussen, sind: Atropin, Saponin, Mono- und Dimethylamin, Orthotoluidin, Benzylamin, Tripropylamin, Acetylchlorid, Aethylchlorid, $AsCl_3$, Isobutylchlorid, Propyljodid, Aethylkarbonat und Schwefel. Starke Reaktion mit dem Lösungsmittel, teilweise unter Zersetzung, ergeben: rauchende H_2SO_4, konzentrierte HNO_3, $SnCl_4$, JCl_3, Br_2; leitende Lösungen geben folgende Stoffe (die spezifische Eigenleitfähigkeit des Allylsenföls war $\varkappa = 2{,}48 \cdot 10^{-5}$): HCl (gesättigte Lösung $\varkappa = 1{,}04 \cdot 10^{-4}$), HCH_3COO (Lösung von 1 : 10 hat $\varkappa = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$), CCl_3COOH (gesättigte Lösung $\varkappa = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$), S_2Cl_2 (mischbar, $\varkappa = 8 \cdot 10^{-5}$), $SbCl_3$ (sehr löslich, $\varkappa = 30 \cdot 10^{-4}$), $HgBr_2$ (sehr löslich, gesättigte Lösung $\varkappa = 7{,}8 \cdot 10^{-5}$), CJ_3H ($\varkappa = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$), Hg_2J_2 (gesättigte Lösung $\varkappa = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$), HgJ_2 (gesättigte Lösung $\varkappa = 9{,}8 \cdot 10^{-5}$), AsJ_3 (gesättigte Lösung $\varkappa = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$), SnJ_2 (gesättigte Lösung $\varkappa = 4{,}08 \cdot 10^{-4}$), FeJ_3 (sehr löslich, verdünnte Lösung $2{,}2 \cdot 10^{-4}$), MnJ_2 ($\varkappa = 9{,}7 \cdot 10^{-5}$), ZnJ_2 ($\varkappa = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$), PJ_3 ($\varkappa = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$). J_2 leitet in Allyl- und Phenylsenföl, in Aethylsulfocyanat und Phenylisocyanat. Die Lösung von J_2 in Senföl nimmt nach der Auflösung zeitlich an Leitfähigkeit zu, bis zu einem Maximum, später wieder ab; bei successiver Zuführung von mehr Jod verschwand der aufsteigende Ast der Zeitkurve mehr und mehr; die Leitfähigkeit wurde schliesslich bei $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ konstant; Verf. erklärt dies dadurch, dass die mit der Jodmenge zunehmende Tendenz, die Leitfähigkeit zeitlich sinken zu lassen, die durch die Jodzuführung erzeugte Steigerung aufhebt. Macht man direkt eine gesättigte Lösung, so ist die Leitfähigkeit $1{,}14 \cdot 10^{-3}$. Es scheint eine langsame Addition zwischen Jod und Lösungsmittel stattzufinden. Phenylsenföl hat die Eigenleitfähigkeit $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, seine Jodlösung $1{,}9 \cdot 10^{-4}$; hier sinkt die Leitfähigkeit aber nicht mit der Zeit.

Fig. 117.

Pyridin erhöht durch Sättigung mit Jod seine Leitfähigkeit von $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ auf $1{,}14 \cdot 10^{-3}$, und Alkohol von $5{,}8 \cdot 10^{-6}$ auf $1{,}6 \cdot 10^{-4}$. Verf. polemisiert gegen die Annahme von Brühl über den Einfluss der Anwesenheit von mehrwertigen Elementen in den Lösungsmitteln auf die Dissociationskraft. Ferner polemisiert er gegen Waldens Rechnung, der den Unterschied zwischen Wasserstoff- und Methylverbindungen in Bezug auf die DC von etwa 50 als Regel annimmt und daraus für $HSCN$ eine DC von 85 bis 86 berechnet. Eine Abweichung von der Regel sei z. B. NH_3 mit der DC = 16,2 und Methylamin mit 10,5. Verf. fand, dass unpolymerisierter $HSCN$ vollkommene Absorption zeigt, nach Beendung der Polymerisation ist dessen DC = 4,9. Methylsilikat hat die DC = 5,9, spezifische Leitfähigkeit = $1{,}6 \cdot 10^{-6}$, diejenige des $FeCl_3$-Lösung ist $2{,}28 \cdot 10^{-4}$; CCl_3COOH löst sich, aber leitet nicht, DC der Lösung 10,3. Verf. bestimmte ferner die DC einiger Lösungen: Zucker erhöht die DC von Pyridin von 12,5 auf 13.5. Die Werte der DC für Mischungen von Anilin und Kresol (6,70) und Acetonitril und Alkohol (29,4) fallen zwischen diejenigen der Komponenten. HCl erhöht die DC. von $AsCl_3$ wenig (von 12,35 auf 12,8), erniedrigt diejenigen von $SnCl_4$ (3.2 auf 3,15), beeinflusst die von CCl_4 nicht, erhöht die von Nitrobenzol (34,0 auf 35,8). Eine Lösung von CCl_3COOH in Nitrobenzol hat die DC 14,7, die Lösung leitet aber fast nicht. Verf. liess sie auf Metalle einwirken, und gibt die Erfahrungen in einer Tabelle wieder; die Lösung ist unwirksam auf Al, Cr, Sb, Ag, Au, Pd, Pt, Hg, bildet Anilin mit Zn, Ni, Mg, Co, Cd, Fe, Na, wobei Mg und Na Gas entwickeln, die anderen nicht; hier gehen also chemische Wirkung und Leitfähigkeit nicht immer parallel. Lösungen von HCl in Benzol, die nicht leiten, wirken auf die meisten Metalle stark, ebenso HCl in Kerosen. Eine 41,1 prozentige Lösung von Cyanjodid in Allylsenföl leitet gut, $\varkappa = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$, hat die DC = 19,9 und greift Mg stark an, während das reine Lösungsmittel es nicht tut u. s. w.

Wasser hat einen sehr grossen Einfluss auf die Leitfähigkeit organischer Stoffe, aber oft erst, wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist. So wird die Leitfähigkeit einer Lösung von CCl_3COOH in C_2H_6, die an sich nicht leitet, durch Wasser nach Fig. 117 erhöht.

Zum Schlusse gibt Verf. eine Tabelle über viele neu gemessene Dielektrizitätskonstanten sowie eine wertvolle Literatursammlung über alle DC-Messungen. Die von ihm gefundenen Werte sind:

Stoff	Temperatur	DC	Siedepunkt
Amylnitrat	18	8,95	140—145
Amylen	22	6,9	—
Anilin	24	7,2	180
Amylbenzoat	18	4,62	238—240
Anisol	18	3,55	152
Benzolaldehyd	18	14,0	185(?)
Benzolbichlorid	20	7,4	—
Cymol	18	2,43	170—172
Carvol	18	11,0	224—225
Benzylchlorid	24	18,6	—
Diamylamin	18	2,52	184
Diäthylamin	23	3,7	—
Dibenzylamin	23	3,6	—
Diphenylmethan	18	2,5	243
Dipropylamin	18	2,9	110(?)
Dimethylamin	18	5,0	190
Dipenten	21	3,2	170
Eugenol	18	6,0	234
Aethylkarbonat	18	2,8	124
Aethylendiamin	18	15,7	120
Aethylbenzoat	24	5,6	207
Kresolmethyläther	18	3,47	166
Orthokresol	24	5,65	187
Metakresol	24	4.95	198
Parakresol	24	5,48	197,5
Methylbenzoat	24	6,25	195,5
Monomethylamilen	23	5,3	—
Menthon	18	8,78	198
Mercuridiäthyl	23	2,45	—
Naphtalinmonobromid	18	4,5	257
Nitrotoluol	18	20,3	207
Phenylacetat	24	6,4	—
Phenetidin	21	7,2	242
Phenylhydrazin	18	5,7	225,5
Pinakon	24	7,38	174,5
Phenetol	21	4,47	166,5
Phenylisocyanat	20	8,77	160
Chinolin	21	8,7	232
Safrol	18	2,52	200
Terpinol	21	3,7	179
Terpinen	21	2,7	173
Zinntetrachlorid	18	2,0	—
Titantetrachlorit	24	2,73	—
Metaxylidin	18	4,9	211

(Kahlenberg, Wisconsin.) H. D.

ib. 9 (November 05), 682—706. H. Schlundt und R. B. Moore. The Chemical Separation of the Radio-active Types of Matter in Thorium Compounds. Verff. haben die chemischen Methoden zur Trennung der drei verschiedenen Thoriumarten, nämlich ThA, ThB und ThX sorgfältig durchgearbeitet und eine quantitative Trennung mit Hilfe der beiden Reagenzien Pyridin und Fumarsäure er-

zielt. Fällt man nach der älteren Methode mit Ammoniak, so erhält man in dem Niederschlag *ThA* und *ThB*, während Fumarsäure nur *ThB* ausscheidet. *ThA* ist in dem Ueberschuss der Säure löslich und wird deshalb mit dem *Th* im Filtrat gefunden. Da *ThA* Aenderungen erleidet, ohne Strahlen auszusenden, so hat die anfängliche Aktivität des Filtrats denselben Wert als die des Ammoniakfiltrates. Das *ThB* lässt sich elektrolytisch isolieren. Verff. fällten mit Fumarsäure und filtrierten ab. Der Niederschlag wurde schnell in verdünnter HNO_3 gelöst und nach Zugabe von wenig $Pb(NO_3)_2$ wurde die Flüssigkeit 5 Minuten lang mit rotierender Kathode und einer Kathodenstromdichte von etwa 6 Amp/qdm elektrolysiert. Die Elektroden wurden gewaschen, schnell getrocknet, dann auf Aktivität geprüft. Der schwache anodische PbO_2-Niederschlag ist inaktiv und zeigt also keine Aenderung. Der leichte Kathodenniederschlag ist sehr radioaktiv und die Aktivität klingt nach einem Exponentialgesetz ab, indem sie in 55 Minuten auf den halben Wert sinkt und nach längerer Zeit vollkommen inaktiv wird. Dies zeigt, dass der mit Fumarsäure erhaltene Thorium-Niederschlag nur *ThB* und nicht *ThA* enthält, da nach den Versuchen von Pegram (Phys. Rev. **17**, 424 [1903]) bei der Elektrolyse des Thoriumnitrates das *ThA* sich unter den vom Verf. innegehaltenen Bedingungen anodisch ausscheidet, und weil die Anode des Verf. inaktiv blieb und keine zeitliche Aenderung zeigte, wie es hätte sein müssen, wenn *ThA* abgeschieden wäre. Die Elektrolyse der ungetrennten Thoriumnitratlösungen gab wie bei Pegram an der Anode einen stark aktiven Niederschlag, dessen Aktivität in 11 Stunden auf den halben Wert abklingt und dessen Abklingungskurve die für *ThA* charakteristische ist. Der aus der ungetrennten Nitratlösung gewonnene kathodische Niederschlag hat einen etwas langsameren Abfall als das *ThB*, wenn dieses aus Lösungen gewonnen ist, aus denen *ThA* und *ThX* entfernt waren. Inaktives Thorium hat Verf. nicht bei seinen Versuchen erhalten können. Die Emanationskraft von dem durch Fumarsäurefällung erhaltenen fumarsauren *Th* ist annähernd doppelt so gross als die des Oxyds, das durch Ammoniakfällung gewonnen wird. Noch kleiner ist die Emanationskraft des durch Pyridinfällung gewonnenen Oxyds. (University von Missouri, Columbia.) H. D.

Ib. 9 (Dezember 05), 727—763. J. R. Roebuck. The Rate of the Reaction between Arsenious Acid and Jodine in Acid Solution; the Rate of the Reverse Reaction, and the Equilibrium between them. Die an Tabellen sehr reiche Arbeit ergab als Hauptresultat, dass trotz der Komplexität der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung diese Reaktion die Theorie des kinetischen Gleichgewichts so vorzüglich bestätigt, wie man es sonst selten findet. (Mac Gill University, Montreal.) H. D.

BÜCHERSCHAU.

Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Friedheim-Bern. Siebente Auflage. 2., 3., 5., 7. Lieferung enthält *K, Rb, Cs, Li* von Privatdozent Dr. Ephraim-Bern, 4., 6. Lieferung *Zn, Cd* von Dr. Roth-Breslau. Carl Winters Verlag, Heidelberg. 1905/06. Preis jeder Lieferung in Subskription 1,80 Mk.

Von dem bereits früher nach der ersten Lieferung angekündigten Werke (**11**, 627; 1905) sind inzwischen sechs weitere Lieferungen erschienen, die bereits eine nähere Würdigung seines Charakters gestatten.

Allerdings ist es einigermaassen misslich für den Berichterstatter, der selbst mit einem ähnlichen Unternehmen beschäftigt ist, hier sein Urteil abzugeben; denn die Auffassung des vorliegenden Werkes ist so fundamental verschieden von dem, was seiner Ueberzeugung nach zeitgemäss ist, dass man vielleicht nicht geneigt sein wird, die Unparteilichkeit der Kritik anzuerkennen.

Das Werk ist sichtlich bestrebt, das anorganische Tatsachenmaterial in möglichster Vollständigkeit zu geben und was damit zusammenhängt, die Literatur in grösster Ausführlichkeit zu berücksichtigen und anzuführen. Dabei wäre es wünschenswert, dass den Literaturangaben die Jahreszahlen beigefügt würden, die für die Charakterisierung des wissenschaftlichen Wertes unter Umständen sehr wichtig sind.

Im Gegensatz zu der ausführlichen Aufzählung der überlieferten Daten steht der gänzliche Mangel nicht nur der theoretischen Verarbeitung und Kritik seitens des Autors, sondern auch die Vernachlässigung der einschlägigen theoretischen Arbeiten anderer. Es entspricht dies dem Standpunkte gewisser Anorganiker ältester Observanz, in deren Augen z. B. die Ionentheorie „nach experimentell-präparativer wie analytischer Richtung noch so wenig produktiv" gewesen ist[1]. Eine solche Behandlung der Wissenschaft ist aber heutzutage ein Unding, denn sie verlangt die Beibehaltung eines Wustes von Material, dessen Wertlosigkeit für den theoretisch Erfahrenen völlig klar liegt. So ist es, um ein Beispiel anzuführen, für den heutigen Standpunkt der Wissenschaft geradezu ungehörig, kritiklos Angaben nebeneinander zu stellen, wie die, dass wässerige Lösung von K_2S (2. Lieferung, S. 38 ff.) beim Kochen nach dem einen Autor Schwefelwasserstoff entwickelt, nach dem anderen nicht. Wer die Theorie der Hydrolyse beherrscht, der kann ohne Mühe mit Hilfe der Dissociationskonstanten des Schwefelwasserstoffes nicht nur die Tatsache einer H_2S-Abspaltung ableiten, sondern sogar seinen Partialdruck quantitativ angeben. Die moderne anorganische Chemie hat es also nicht nötig, all den Ballast von alten, infolge mangelhafter Beobachtung unrichtigen Angaben mitzuschleppen.

Das Kapitel der Kaliumsulfide und der Polysulfide bietet in dieser Hinsicht eine sehr lehrreiche Illustration des Gesagten. Während eine grosse Anzahl neuerer Angaben französischen Ursprungs (wohl in Anlehnung an das neue Handbuch von Moissan, welches dem hier gekennzeichneten Werke völlig wesensverwandt ist) aufgenommen sind, fehlen z. B. vollständig die einschlägigen modernen Arbeiten von F. W. Küster und seinen Schülern, die in diesem Gebiete auf moderner experimenteller Grundlage Klarheit geschaffen haben.

Ein ähnliches Beispiel von vollkommener theoretischer Unzulänglichkeit bildet das Kapitel über die Kaliumpolyjodide (3. Lieferung, S. 120 ff.), wo zwar die theoretisch ausschlaggebenden Arbeiten (z. B. Jakowkin) in den Literaturangaben erwähnt, aber ihr Inhalt vollkommen unverwertet geblieben sind.

Auch Angaben, wie Lieferung 2, S. 9, wonach die Diffusionsgeschwindigkeit von *Na*(?) Salzen 1,7, resp. 2,45 mal so gross als die von *KOH* sein soll, beweisen den Mangel theoretischer Beherrschung des Materials. Keinem, der die Nernstsche Theorie der Diffusion von Elektrolyten kennt, könnte ein so offensichtlicher Lapsus passieren!

---

1) Solches und anderes zu lesen in Krafft, Lehrb. anorg. Chem., 5. Aufl., 1904.

Was hat es ferner für einen Zweck, quantitative Daten in extenso wiederzugeben, um im unmittelbaren Anschluss daran das Citat einer neuen Arbeit zu bringen, mit dem Zusatz, dass danach diese Daten unrichtig sind! Wohlgemerkt nur das Citat, nicht aber die in ihr mitgeteilten ersichtlich besseren Daten. So zu lesen bei der Löslichkeit von *KOH*, Lieferung 2, S. 17!

Die vorstehenden Angaben werden genügen, das Werk so zu charakterisieren, dass jeder Interessent darüber urteilen kann, ob es für ihn von Wert ist.

Sein eigenes Urteil möchte der Berichterstatter aus naheliegenden Gründen unterdrücken. R. A.

An elementary laboratory course in chemistry. By **F. B. Kenrick** and **R. E. de Lury**-Toronto. 90 S. Verlag von Morang & Co. Ltd., Toronto. 1905. Preis gebunden 1 Doll.

Diese praktische Einführung in die Anfangsgründe der Chemie umfasst den ersten Jahreskurs der angehenden Chemiker wie anderen Naturwissenschaftler im Laboratorium, wie er in wöchentlich zwei Nachmittagen an der Heimatsuniversität der Verff. erteilt wird. Wozu noch ein neues Buch zu den vielen schon vorhandenen Anfänger-Anleitungen? fragt man zunächst; aber die Durchsicht zeigt sofort, dass der jungfräulichere Boden jenseits des Ozeans auf diesem bei uns so viel beackerten Felde wieder einmal neuartige gute Früchte gebracht hat.

Wir haben hier eine Sammlung von Vorschriften vor uns, die den Lernenden zu einer grösseren Zahl (30) äusserst anregender Experimente anleiten. Fast durchweg wird die quantitative Durchführung verlangt; die Erscheinungen der Löslichkeit, der Kristallisation, der Verbrennung, die Feststellung der Zusammensetzung und viele andere grundlegende Fragen werden so dem Schüler mit Hilfe der eigenen Erfahrung sicherlich nachdrücklicher und natürlicher eingeprägt, als es der übliche Gang vermag, der mit qualitativer Analyse beginnt. Für die Reform des Anfängerunterrichts in ähnlichem Sinne sind auch bei uns bereits vielfache Versuche vorhanden, die sich aber meist nicht so radikal von der herkömmlichen Methode entfernt haben.

Es ist nur zu wünschen, dass von dem jugendfrischen Geiste der neuen Welt, den das vorliegende höchst gelungene Büchlein atmet, noch etwas mehr zu uns herüberdiffundiert, selbst wenn man einer so radikalen Umgestaltung unseres Unterrichts in Anbetracht unserer andersartigen Studienorganisation nicht das Wort reden will. R. A.

Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme. Von Dr. phil. **Johannes Brode.** 63 Seiten. Mit 19 in den Text gedruckten Abbildungen. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Preis 2,50 Mk.

Bei dem grossen wissenschaftlichen, technischen und volkswirtschaftlichen Interesse, das die hier behandelte Frage besitzt, wird die vorliegende sehr sachverständige Darstellung in weiten Kreisen willkommen sein. Einen wesentlichen Teil der Darstellung bildet die Beschreibung der in der Karlsruher Technischen Hochschule vom Verfasser angestellten Versuche, über die er vor der letzten Hauptversammlung unserer Gesellschaft (s. Z. f. Elektroch. **11**, 752, Heft 43) bereits kurz Bericht erstattete.

Jedem der vielen Interessenten darf diese kleine Monographie angelegentlichst empfohlen werden. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Chemische Reichsanstalt). Dr. von Martius hält in der „Chemischen Industrie" die Gründung für unwahrscheinlich, denn es sei weder ein Bedürfnis dafür vorhanden, noch auch sei Aussicht auf Beschaffung der nötigen Mittel. Er hält eine entsprechende Abteilung im Reichsamt des Innern für vorteilhafter. Auch die Präparate-Industrie würde sich gegen die Gründung auflehnen, falls eine Centralstelle für Prüfung therapeutischer Neuheiten der Reichsanstalt angegliedert würde (? H. D.)

Berlin (Universität). Der Oberlehrer Dr. G. Wallenberg habilitierte sich für Mathematik. — Eine Dr. Elsa Neumann-Stiftung für die beste innerhalb eines Jahres der philosophischen Fakultät der Universität eingereichte Arbeit physikalischen oder mathematischen Inhalts (1000 Mk.) ist für 1905 an Dr. P. Köbe verliehen worden.

Bern. Privatdozent Dr. Mai (anorg. Chemie) wurde zum Titularprofessor ernannt.

Bonn. Der a. o. Professor der Physik Dr. H. Lorberg ist gestorben.

Budapest. Der Chemiker A. Kalescinsky erhielt die geologische Szabó-Medaille für seine Untersuchungen über die Temperatur der Salzseen.

Christiania. Die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Gesellschaft der Wissenschaften ernannte Prof. Dr. Meyerhoffer-Berlin zum auswärtigen Mitglied.

Czernowitz. Der o. Professor der Physik Dr. A. Handl ist in den Ruhestand getreten; er wurde zum Geh. Hofrat ernannt. — Der o. Professor für Physik Dr. O. Tumlirz siedelt nach Innsbruck über, an seine Stelle tritt der bisherige a. o. Prof. Dr. M. Radakowic.

Jena. Dr. E. Frey habilitierte sich für Chemie.

Johannesburg. Dr. J. M. Mc Crae wurde zum Vorstand des Staatslaboratoriums ernannt.

Kiel. Dr. H. Wehnert wurde zum Vorsteher des agrikulturchemischen Laboratoriums gewählt.

Marburg. Dr. med. et phil. A. Heffter-Bern wurde als o. Professor für Pharmakologie berufen.

New York. Der Professor der Chemie D. Ogden Doremus starb im Alter von 83 Jahren. — Professor M. Taylor Bogert erhielt die Nicol-Medaille für seine Arbeiten über Chinazoline.

Wien (Hochschule für Bodenkultur). Der Dozent M. von Schmidt auf Altenstadt wurde zum a. o. Professor für analytische Chemie ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1120. Müller, Hans Eduard, Dipl.-Ingenieur, Karlsruhe i. B., Wilhelmstrasse 22.

Adressenänderungen.

Nr. 516. Frankenstein, jetzt: Berlin NW. 6, Luisenstrasse 45.

„ 856. Schaufele, jetzt: Ingenieur, Mannheim, Luisenring 45 A.

„ 1083. Scheller, jetzt: Dr., Bukarest, Boulevard Mugurlanu 49.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 27. April 1906. Nr. 17. (S. 329—336.)

BEMERKUNG ÜBER DIE BILDUNG VON ELEKTROLYTISCHEM CHROMMETALL.

Von *O. Dony-Hénault.*

H. Danneel referierte eingehend in zwei Nummern dieser Zeitschrift zwei interessante Arbeiten der amerikanischen Autoren H. Carveth und B. Curry mit dem Titel Elektrolytchrom [1]). Dieselben untersuchten eingehend die Bedingungen für die elektrolytische Darstellung des Chroms aus Chromsulfat und Chromchloridlösungen, sowie aus alkalischen Chromatlösungen.

Unter den vielen Daten dieser Arbeit ist es besonders eins, das einer besonderen Betonung wert ist. Es ergab sich nämlich, dass der Strom im Verlauf der Elektrolyse von Chromsalzen den Zustand dieser Lösungen wesentlich verändert; bekanntlich können die Lösungen des Sulfats und Chlorids in verschiedenen Modifikationen enthalten sein, nämlich als Chromisalz und Chromosalz, und zwischen beiden muss es ein bestimmtes Gleichgewicht geben. Durch die Elektrolyse reichern sich die Chromilösungen an Chromosalz, und das Vorhandensein des letzteren in genügender Menge ist nach Carveth und Curry die Bedingung dafür, dass überhaupt Chrommetall an der Kathode abgeschieden wird. Daraus folgt, dass die Chromausbeute während der Zeit der Elektrolyse sich trotz gleichbleibender Strombedingungen ändert.

Ich möchte nicht diskutieren, ob die Arbeit von Carveth und Curry für ihre Annahme über die grosse Bedeutung der Chromosalzbildung für die Chromausbeute genügend beweisend ist; es ist doch wohl möglich, dass die Anwesenheit einer genügenden Menge eines Chromosalzes nur eine der Bedingungen ist, die die Lösung für die Chromabscheidung geeignet machen.

Abgesehen von dieser Meinungsverschiedenheit, möchte ich hier nur über eine Bestätigung der Ergebnisse von Carveth und Curry berichten, die einige Versuche ergeben haben, welche vor einem Jahre auf meine Veranlassung von Herrn Ingenieur Willy Gittens gemacht sind, und die aus persönlichen, zwingenden Gründen nicht zu Ende geführt werden konnten. Herr Gittens hatte vor, die günstigsten Bedingungen für die Elektrolyse von Chromsalzlösungen zu ermitteln. Er wählte Chromalaunlösungen, die von den amerikanischen Kollegen nicht studiert worden sind. Herr Gittens versuchte umsonst unter Einhaltung genau derselben Versuchsbedingungen dieselbe Stromausbeute wieder zu bekommen, und es war ihm deswegen nicht möglich, Sicheres über die Natur des zur Kathode geeignetsten Metalles zu ermitteln. Derselbe Elektrolyt gab nach Stromunterbrechung von wenigen Stunden unter denselben Bedingungen der Temperatur, Stromdichte, Elektroden u. s. w. vollkommen andere Resultate. — Im allgemeinen geben konzentrierte Chromalaunlösungen (von etwa 1,1 spezifischem Gewicht), die durch Erwärmen gewonnen und also reich an grünem Salz waren, bei der ersten Elektrolyse die schlechtesten Resultate; nach Unterbrechung des Stromes und kurzem Ausruhen der Lösung wurden im Gegenteil schon von Anfang der Elektrolyse an schöne metallische Niederschläge erhalten.

Dabei ergab sich, dass die vorbereitende Arbeit des Stromes in einer Umwandlung der grünen Modifikation des Chromisalzes in die violette Modifikation des Chromisalzes bestand, denn wenn man von zwei Lösungen gleicher Dichte, beide grün, die eine kurze Zeit lang elektrolysierte (1 oder 2 Stunden), die andere aber nicht, so lieferte die erste nach einigen Tagen, oft auch nach wenigen Stunden, eine reichliche Abscheidung von violetten Kristallen mit grossen, wohl ausgebildeten und regelmässigen Oberflächen; in der zweiten Lösung dagegen erschienen keine Kristalle. Bekanntlich kristallisiert nur der violette Chromalaun gut. Diese einigermassen nützliche Eigenschaft des Stromes, das Auskristallisieren des violetten Salzes zu befördern, führt zu der Annahme, dass auf jeden Fall das violette Chromalaun einen wesentlichen Einfluss auf die kathodische Chromabscheidung hat. Dies ist der Grund, weshalb ich die Ansicht von Carveth und Curry bezweifle, dass es das Chromosalz ist, welches allein die Chromabscheidung möglich macht.

Berücksichtigt man bei der Elektrolyse von Chromisalzen diese umwandelnde Tendenz des Stromes auf den Elektrolyten, so verschwinden die Divergenzen zwischen den Beobachtungen der verschiedenen Forscher, und vielleicht eröffnet diese Fähigkeit des Stromes ein interessantes Gebiet für die Forschung. Der für die Chromabscheidung günstigste Zustand der Kathode betreffend Potential und Stromdichte braucht nicht notwendig der günstigste für die vorbereitende Wirkung des Stromes gegenüber der Lösung zu sein; es fragt sich also, ob die Anwendung zweier verschiedener Kathoden von ungleicher Fläche und vielleicht ungleichen

1) Z. f. Elektroch. 12, 124 bis 125, 166 bis 168.

Metallen, deren jede einen Teil des gesamten Stromes für eine der beiden Wirkungen nutzbar machen würde, nicht die rationellste Methode für die Elektrolyse der Chromlösungen und Abscheidung des Chroms liefern würde. In diesem Falle wurde das metallische Chrom nur auf einer der Kathoden niedergeschlagen, während an der anderen nur Wasserstoff entwickelt wurde. Versuche in dieser Richtung sind in Angriff genommen.

Laboratoire électrochimique de l'Ecole des Mines et Faculté polytechnique à Mons (Belgique).

(Eingegangen: 6. März.)

DIE GESCHWINDIGKEIT DER AUTORACEMISATION VON OPTISCH-AKTIVEN AMMONIUMSALZEN [1].

Von *E. Wedekind.*

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Vor kurzem haben Wedekind und Fröhlich einige optisch-aktive, asymmetrische Ammoniumsalze beschrieben, welche ihr Drehungsvermögen ausschliesslich dem Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatomes verdanken; es handelte sich um das *d*- und *l*-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid sowie um das *l*-Isobutyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid [2]). Diese Salze teilen mit dem ersten Vertreter der optisch-aktiven Ammoniumsalze, dem Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid die Eigenschaft, in Chloroformlösung mehr oder minder schnell ihre Drehung zu verlieren und inaktiv zu werden. Dieser Vorgang wird ausserordentlich beschleunigt durch Belichtung, besonders durch direktes Sonnenlicht. Sehr merkwürdig ist die Tatsache, dass diese Autoracemisation anscheinend nur in Chloroformlösungen eintritt, wenigstens wurde in anderen Lösungsmitteln bisher ein merklicher Drehungsrückgang nicht beobachtet. Aber nicht nur ein Einfluss des Lösungsmittels, sondern auch ein solcher des Anions, des mit dem optisch-aktiven Kation verbundenen Säurerestes konnte konstatiert werden [3]): Ich fand, dass nur diejenigen aktiven Ammoniumsalze Autoracemisation erleiden, welche die Halogene Chlor, Brom, bezw. Jod als Anionen enthalten; Fluor, welches auch sonst in seinem Verhalten von demjenigen der übrigen Halogene abweicht, verhindert die Selbstracemisation. Ebenso ist es mit einigen sauerstoffhaltigen Anionen, dem Nitrat-, dem Kampfersulfosäure-Ion u. s. w. Unter den Halogeniden [1]) haben die Jodide die grösste Tendenz, ihre Drehung zu verlieren; hier zeigt sich nun wiederum ein Einfluss der chemischen Natur des Kations: Das *l*-Isobutyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid wird z. B. viel schneller racemisiert als das entsprechende *n*-Propyl-, bezw. Allylsalz: Ersteres büsst schon bei Zimmertemperatur in einer Stunde fast $^1/_5$ seiner Anfangsdrehung ein, während die Aktivität des entsprechenden Propylsalzes in derselben Zeit nur um $^1/_{70}$ zurückgeht. Wenn ich also den Vorgang quantitativ verfolgen, d. h. die Geschwindigkeit der Autoracemisation bei konstanter Temperatur messen wollte, so musste ich mich an die Jodide halten, und unter diesen wiederum ein solches wählen, bei welchem der Racemisationsvorgang nicht zu schnell abläuft. Ein geeignetes Untersuchungsobjekt, das diesen Anforderungen genügt, schien mir das *l*-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid zu sein; dasselbe ist auch relativ leicht zugänglich, da sich eine totale Spaltung des racemischen Salzes bewirken lässt.

Die Bestimmung der Racemisationsgeschwindigkeit der genannten aktiven Salze, bezw. die Entscheidung der Frage, ob hier eine Reaktion erster Ordnung vorliegt oder nicht, hat nicht nur nicht als solche Interesse, sondern sie ist auch für die Deutung des Mechanismus der Selbstracemisation von Wichtigkeit. Als Ursache dieser Erscheinung wird im allgemeinen eine Dissociation in Tertiärbase und Alkyljodid angesehen im Sinne des Schemas:

$$(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)NJ \rightleftarrows (R_1)(R_2)(R_3)N + R_4J.$$

Sobald sämtliche Molekeln diese Dissociation erlitten haben, ist die Lösung inaktiv, da durch den vorübergehenden Uebergang des Stickstoffs aus der fünfwertigen in die dreiwertige Form die räumliche Anordnung der verschiedenen

---

1) 25. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom; frühere Mitteilungen siehe Ann. d. Chemie **318**, 90 ff. (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 235 ff. (1903) und Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 511, 517, 1408, 3561 ff. (1899); **34**, 3898 (1901); **35**, 178, 766, 1075, 3580, 3907 ff. (1902); **36**, 1158, 1163, 3791, 3796 ff. (1903); **37**, 2712, 3894 ff. (1904); **38**, 436, 1838, 3438, 3933 ff. (1905); **39**, 474 ff., 481 ff. (1906).

2) Vergl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 3438 ff. u. 3933 ff. (1905).

3) Vergl. l. c. **39**, 478 (1906).

1) Das Bromid racemisiert sich viel langsamer als das Jodid; in einem Falle war z. B. der Anfangswert des ersteren innerhalb vier Tagen auf $^1/_3$, derjenige des Jodides auf $^1/_7$ zurückgegangen. Die freie Ammoniumbase ist ebenfalls nur in Chloroformlösung optisch unbeständig.

Radikale um das Stickstoffatom gestört worden ist. Tatsächlich ist das Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid in Chloroformlösung bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels weitgehend gespalten[1]). Bei Zimmertemperatur wurde hingegen mit Hilfe der mikroskopischen Molekelgewichtsbestimmungsmethode das normale Molekulargewicht gefunden[2]). Immerhin kann der momentane Betrag der Dissociation — bei Zimmertemperatur — so gering sein, dass er sich der Messung mit den gewählten Hilfsmitteln entzieht. Dieser kleine Anteil würde bei der Wiedervereinigung racemisches Salz liefern, im nächsten Moment würde wieder ein winziger Teil des aktiven Salzes dissociiert und racemisiert u. s. w., bis die Gesamtmenge umgewandelt ist. Das Molekelgewicht kann natürlich trotzdem annähernd normal gefunden werden.

Wenn die eben skizzierte Anschauung zutreffend ist, so muss der Vorgang der Autoracemisation eine Reaktion erster Ordnung sein, und zwar auch für den Fall, dass das Lösungsmittel irgendwie beteiligt ist, da bei der grossen Menge des Chloroforms die Konzentration desselben sich nicht merklich ändern kann. Man könnte demnach den Racemisationsvorgang der optisch-aktiven Ammoniumsalze der von Wilhelmi studierten Inversion des Rohrzuckers an die Seite stellen. Nach dem Vorbilde der Wilhelmischen Untersuchung habe ich denn auch die Geschwindigkeit der Autoracemisation des aktiven Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodides in chloroformischer Lösung gemessen.

Die Versuchstemperatur war 25°; die einzige Schwierigkeit, die sich bei der Anordnung der Versuche bot, war die erforderliche Konstanz der Temperatur, da mit einer Versuchsdauer bis zu 30 Stunden gerechnet werden musste und daher die den Polarisationsapparaten beigegebenen Heizbäder nicht zu brauchen waren. Es wurde daher ein mit einem Blechkühler versehenes Polarisationsrohr gewählt; ersterer war einerseits durch einen dickwandigen Schlauch mit einem Glasrohr verbunden, das in einen Ostwaldschen Thermostaten tauchte, andererseits mit einer Pumpe[3]), welche das Thermostatenwasser ansog und im kontinuierlichen Strom durch den Mantel des Polarisationsrohres trieb. Die Pumpe, deren Hub absichtlich sehr klein gewählt war, wurde von einem Heissluftmotor angetrieben. Die Temperatur der aktiven Lösung konnte auf diese Weise tagelang konstant gehalten werden bei unveränderter Lage des Beobachtungsrohres im Polarisationsinstrument. Die Versuche wurden stets im Dunkeln vorgenommen, um die unkontrollierbare Mitwirkung des Tageslichtes auszuschliessen (das Rohr war ausserdem noch mit einem schwarzen Tuch zugedeckt).

Einige Vorversuche hatten den Zweck, die geeignete Konzentration herauszufinden, um die Messung in angemessener Zeit zu Ende zu führen; eine Lösung des *d*-Jodides mit einer Anfangsdrehung von 0,46° zeigte den halben Wert nach Ablauf von 144 Minuten. Die zeitliche Abnahme der Drehung ist aus der folgenden kleinen Tabelle ersichtlich:

Minuten	Winkel	Differenz	Temperatur
0	0,46		25°
		0,04	
17	0,42		
		0,13	
121	0,29		
		0,06	
144	0,23		
		0,04	
159	0,19		

Am nächsten Morgen war die Lösung inaktiv. Es ergab sich hieraus zunächst ein starker Einfluss der Temperatur, denn nach früheren Beobachtungen, die bei etwa 15 bis 16° gemacht waren, brauchte eine Lösung mit einer Anfangsdrehung von 0,68° zwei Tage, um auf 0,28° herunter zu gehen. Um also innerhalb 11 bis 12 Stunden bei 25° zu einer Drehung von etwa 0,1° zu kommen, musste man von etwa 1,5 bis 1,6° ausgehen. Zu dem Zweck wurden 0,2296 g des fein zerriebenen *d*-Propylammoniumsalzes in 25 ccm Chloroform gelöst; diese Lösung wurde sofort in das auf 25° vorgewärmte Beobachtungsrohr gegeben und polarisiert: Der Drehungswinkel α (Mittel von drei Ablesungen) betrug $+1{,}63^0$, wonach $[\alpha]_D^{25} = +87{,}6^0$. In Zeitintervallen von 60 bis 90 Minuten wurden Beobachtungen gemacht und die Mittel von je drei Ablesungen notiert; nach $10\frac{1}{2}$ Stunden, als die Drehung auf 0,19° zurückgegangen war, wurde der Versuch unterbrochen; am nächsten Morgen war die Lösung praktisch inaktiv.

Das Ergebnis war das folgende:

	Beobachtungstemperatur 25°									Temp. 25—20°
Minuten	0	87	141	202	274	351	442	528	635	1587
Winkel	1,63	1,28	1,12	0,9	0,72	0,6	0,41	0,28	0,19	0,04

Die Resultate wurden auf die für die monomolekulare Reaktion gültige Formel $\log \frac{1}{1-x} = 0{,}4343\, a \cdot \vartheta$ berechnet, und zwar in ähnlicher Weise, wie bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Zuckerinversion.

Die Gesamtdrehung von 1,63° ist proportional der ursprünglich vorhandenen Menge aktiver

1) Vergl. E. Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 242 (1903).

2) Vergl. Journ. Chem. Soc. 85, 230 (1904).

3) Dieselbe wurde in zweckentsprechender Weise von Universitätsmechaniker Albrecht hier konstruiert.

Substanz und der nach Ablauf einer gewissen Zeit abgelesene Winkel ist das Maass der noch vorhandenen Menge aktiven Ammoniumsalzes. Nach 87 Minuten ist z. B. eine Abnahme der Drehung um $1{,}63 - 1{,}28 = 0{,}35^0$ zu beobachten; der in dieser Zeit umgewandelte Bruchteil x ist somit $\frac{0{,}35}{1{,}63} = 0{,}214$, während $1 - x$ gleich 0,786 ist. Dann ist $\frac{1}{1-x} = 1{,}272$ und $\log 1{,}272 = 0{,}10449$. Diese Zahl, durch die abgelaufene Zeit ϑ (87 Minuten) dividiert, gibt schliesslich 0,0012. Wie aus der nachstehenden Tabelle[1]) zu ersehen ist, erhält man Werte von derselben Grössenordnung, wenn man die übrigen gefundenen Zahlen ebenso umrechnet: Die Grösse $\frac{1}{\vartheta} \log \frac{1}{1-x}$ ist bis nach Ablauf von 351 Minuten fast ebenso konstant wie bei den Wilhelmischen Versuchen; später ist ein geringer Gang zu bemerken, da die Messung infolge der kleineren Geschwindigkeit ungenauer wird.

Minuten	Dehnungsabnahme	x	$\log \frac{1}{1-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{1}{1-x}$
87	0,35	0,214	0,104 49	0,001 2
141	0,51	0,3128	0,162 86	0,001 15
202	0,73	0,4478	0,257 68	0,001 27
274	0,91	0,5582	0,352 70	0,001 28
351	1,03	0,6318	0,433 91	0,001 23
442	1,22	0,7484	0,599 23	0,001 35
528	1,35	0,8282	0,769 16	0,001 45
635	1,44	0,8834	0,931 81	0,001 46

Der Vorgang der Autoracemisation des aktiven Ammoniumjodides gehört also in die Reihe der monomolekularen Reaktionen[2]). Die Geschwindigkeitskonstante ist ungefähr von derselben Grössenordnung, wie diejenige der Rohrzuckerinversion ($k = 0{,}001\,35$) in dem von Ostwald in seinem Grundriss der allgemeinen Chemie zitierten Beispiel. Die Zeit, innerhalb welcher die Anfangsdrehung auf den halben Wert zurückgegangen ist, beträgt etwa 4 Stunden.

Ich habe dann noch einen orientierenden Versuch mit dem aktiven Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid angestellt; die mir zur Verfügung stehende Menge reichte nicht

[1]) Führt man die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante in der Weise aus, dass man unter a die Anfangskonzentration und unter $a - x$ die zur Zeit ϑ vorhandene, noch nicht umgewandelte Menge versteht, so gelangt man zu Werten, die mit den in der Tabelle angegebenen gut übereinstimmen:

Minuten	87	141	202	274	351	442	528	635
$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{a}{a-x}$	0,001 207	.. 1156	.. 1277	.. 1295	.. 1237	.. 1356	.. 1450	.. 1470

[2]) Auf Unabhängigkeit der Konstante von der Konzentration ist natürlich noch zu prüfen.

aus, um die Geschwindigkeitskonstante zu messen. Wie indessen die nachstehenden Zahlen zeigen, ist der Verlauf der Autoracemisation dieses Salzes zweifellos ein viel schnellerer, als bei dem Propyl-ammoniumjodid.

l-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid, 0,18 prozentige Lösung in Chloroform bei 25⁰.

Minuten	Winkel
0	0,22 ($[\alpha]_D^{25} = -61{,}1^0$)
36	0,18
44	0,13
60	0,05
128	0

Das Propylsalz braucht für einen Rotationsabfall von $1{,}63^0$ auf $0{,}72^0$ (ungefähr halber Umsatz) 274 Minuten, während bei dem Isobutylsalz für den Abfall von $0{,}22^0$ auf $0{,}13^0$ (ungefähr halber Umsatz) nur 44 Minuten erforderlich sind; letzteres wird also ungefähr fünfmal so schnell racemisiert, wie das Propylsalz.

Die Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Autoracemisation beeinflussen, sind, wie aus dieser Mitteilung hervorgeht, sehr verschiedenartige; es liessen sich die folgenden feststellen:

1. Das Lösungsmittel; bisher konnte das Phänomen nur an Chloroformlösungen beobachtet werden; alkoholische Lösungen sind optisch beständig. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Chloroform insofern eine Rolle spielt, als es entweder schon bei Zimmertemperatur eine Dissociation einleitet (im Sinne der obigen Ausführungen) oder überhaupt die Beweglichkeit der fünf Substituenten, welche man sich auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet denken kann, erhöht.

2. Die chemische Natur der Anionen; hierauf wurde schon oben hingewiesen. Dieser Einfluss ist nicht ganz leicht zu deuten; jedenfalls kann man auf eine enge Zusammengehörigkeit der fünf Substituenten schliessen, eine Folgerung, welche gegen die neue Wernersche Ammoniumtheorie[1]) sprechen würde. Der Einfluss der Anionen liesse sich insoweit mit der Hypothese vereinigen, dass die Autoracemisation mit einer Dissociation zusammenhängt, als diese unter der Wirkung des Chloroforms dann nur bei den Halogeniden eintreten würde; tatsächlich entstehen ja nur letztere aus den Spaltungsprodukten (Tertiärbase und Halogenalkyl), die auch bei der unter anderen Bedingungen nachweisbaren Dissociation gebildet werden, während hingegen Nitrate, Kampfersulfate u. s. w. nicht durch direkte Synthese

[1]) Vergl. Ann. d. Chemie **322**, 261 ff. (1902) und Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 147 ff. (1903).

zugänglich sind. Die Nichthalogenide werden demgemäss auch keine normale Spaltung, bezw. Dissociation erleiden, woraus sich ihre optische Beständigkeit erklären würde.

3. Die Konstitution des optisch-aktiven Kations; hier sind die verschiedenartigsten Abstufungen in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten (vergl. Propyl- und Isobutylammoniumjodid). Ich halte es für möglich, dass es aktive asymmetrische Jodide gibt, deren Racemisationsgeschwindigkeit auch in Chloroformlösung so minimal ist, wie diejenige der Salze mit Sauerstoffsäuren. Solche Verbindungen werden unter asymmetrischen Basen zu suchen sein, welche nur fette, gesättigte Radikale enthalten, denn ungesättigte, reaktive Gruppen, wie Allyl, Benzyl und Phenyl setzen die Basicität herab und erhöhen die Tendenz zur Dissociation.

4. Wärme (s. o.) und 5. Licht (in Form von Sonnenlicht, bezw. von ultravioletten Strahlen). Die Wirkung des direkten Sonnenlichtes geht aus folgendem Beispiel hervor: eine Lösung des *d*-Allyl-Ammoniumjodids, deren spezifische Drehung nach 21 stündigem Stehen in diffusem Tageslicht von $+52,7^0$ auf $+22,8^0$ zurückgegangen war, zeigte im Sonnenlicht schon nach drei Stunden die Drehung $+17,3^0$ und war wenige Stunden darauf inaktiv.

Die Bearbeitung des neuen Gebietes nach den angedeuteten Richtungen behalte ich mir und meinen Mitarbeitern vor; in erster Linie werden wir uns der Ermittlung der Temperaturkoëffizienten zuwenden.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass die Autoracemisation zwar ein Vorgang ist, welcher seinem äusseren Kennzeichen nach praktisch zu Ende geht und auf den infolgedessen auch die oben gebrauchte Gleichung angewendet werden darf, dass aber tatsächlich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in welchem ebenso viel Rechts- wie Linksmolekeln vorhanden sind [1]). Es wird also nur die Hälfte der vorhandenen aktiven Molekeln in solche mit entgegengesetztem Vorzeichen umgewandelt und die Geschwindigkeitskonstante muss dieselbe sein, ob man von dem Rechts- oder von dem Linkssalz ausgeht.

Herrn Prof. Dr. F. Paschen, der mir in seinem Institut einen Arbeitsraum mit den nötigen Hilfsmitteln zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für sein Entgegenkommen ausdrücken.

Tübingen, im März 1906.

(Eingegangen: 22. März.)

1) Bezw. sich in der Zeiteinheit ebensoviel Rechtsmolekeln in Linksmolekeln umwandeln als umgekehrt.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Proceed. Roy. Soc. 76 (14. 10. 05), 556—557. R. B. Denison und B. D. Steele. The Accurate Measurements of Ionic Velocities. Ein Auszug aus einer ausführlichen Arbeit. (Vergl. Z. f. Elektroch., Abegg und Steele **7**, 1011). Folgende Ueberführungszahlen wurden neuerdings mit dem Apparat gemessen:

Ueberführungszahl:	Nach Denison und Steele.	Nach der Hittorfschen Methode.
KCl 0,1 n.	0,508	0,508
KCl 0,02 n.	0,507	0,507
$NaCl$ 0,1 n.	0,618	0,617
$NaCl$ 0,02 n.	0,614	0,613
HCl 0,1 n.	0,165	0,172
KOH 1,0 n.	0,738	0,735

Die direkt gemessenen Ionengeschwindigkeiten gaben gute Uebereinstimmung mit den von Kohlrausch aus den Leitfähigkeiten berechneten. Verf. fanden für 18° in Centimeter-Sekunden:

	Anion		Kation	
	Denison und Steele	Kohlrausch	Denison und Steele	Kohlrausch
0,1 n. KCl	0,000 582	0,000 588	0,000 563	0,000 568
0,1 n. $NaCl$	0,000 591	0,000 591	0,000 367	0,000 367
0,1 n. $KClO_3$	0,000 474	0,000 476	0,000 549	0,000 550
0,1 n. HCl	0,000 600	0,000 626	0,000 303	0,000 303

Die Methode gibt also mindestens ebenso genaue Werte als die von Hittorf, geht aber zehnmal schneller. H. D.

Ib. 577—583. W. C. D. Whetham. The Elektrical Conductivity of Dilute Solutions of Sulfuric Acid. Eine unaufgeklärte Tatsache ist, dass viele Elektrolyte zwar entsprechend der Dissociationstheorie ein Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung bis zu einem Maximum zeigen, dass sie bei grossen Verdünnungen aber wieder abnimmt; dies sind besonders Säuren und Basen, die das Maximum der Kurve bei 0,001 bis 0,002 Mol/Liter aufweisen. Man hat für diese Unregelmässigkeit die Verunreinigungen verantwortlich zu machen versucht, und speziell Kohlrausch hält die gelöste Kohlensäure für die Ursache. Um hierüber zu entscheiden, haben Verf. und seine Frau Messungen an Lösungen von H_2SO_4 in Wasser vorgenommen, dem absichtlich Verunreinigungen zugefügt waren. Die Wasserarten waren: 1. Gutes, wiederholt destilliertes Wasser von der Eigenleitfähigkeit 0,9 bis $1,0 \cdot 10^{-6}$: in der Fig. 118 sind die erhaltenen Zahlen (aus mehreren Versuchsreihen) mit × bezeichnet. 2. Dasselbe mit etwas $NaCl$; Eigenleitfähigkeit $3,37 \cdot 10^{-6}$; in der Fig. 118 die Werte mit (*) bezeichnet. 3. Wasser ohne Kohlensäure, im Vakuum gekocht, CO_2-freie Luft durchgeleitet; Eigenleitfähigkeit $0,57 \cdot 10^{-6}$; Werte in der Fig. 118 mit ● bezeichnet. 4. Dem Wasser Nr. 1 etwas CO_2 zugesetzt; Leitfähigkeit $3,73 \cdot 10^{-6}$; in der Fig. 118 mit ○ bezeichnet. Man sieht, dass die letzte Kurve merklich niedriger liegt,

und das Maximum in ihr mehr nach höherer Konzentration hin verschoben wird.

Es ist zu berücksichtigen, dass, wenn auch die Eigenleitfähigkeiten des Wassers Nr. 2 und Nr. 4 nahe gleich sind, doch Lösung Nr. 4 reicher ist an Fremdstoff, da die CO_2 weniger dissociiert ist. Offenbar haben die Verunreinigungen einen Einfluss, aber Kurve Nr. 3 zeigt, dass sie nicht allein die Ursache des Abfalls sind. Salzlösungen können, wie ein Vergleich der Kurve Nr. 2 und Nr. 3 zeigt, die Erscheinung nicht erklären. Verf. will den Einfluss von NH_3 untersuchen, und wenn er auch da nicht zum Ziele kommt, die Frage von einem andern Gesichtspunkt aus untersuchen. Betreffs der Fig. 118 sei noch bemerkt, dass, um den Effekt deutlicher zu zeigen, statt der Konzentration m Aequivalent pro 100 g Lösung die Werte $m^{1/3}$ auf der Abscisse aufgetragen sind.

H. D.

Fig. 118.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 2. April 1906:

12o. B. 37666. Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 15. 7. 04.

12o. D. 15214. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CH \cdot CHO$ (R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl, R_1 desgleichen). G. Darzens, Paris. 23. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bew. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 28. 11. 03 anerkannt).

12o. D. 15755. Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > C \cdot CH \cdot COOH$ (mit O-Brücke). G. Darzens, Paris. 23. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 28. 11. 03 anerkannt).

12o. G. 22079. Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 4. 11. 05.

12p. K. 28888. Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 7. 2. 05.

12p. M. 27040. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbartitursäuren. E. Merck, Darmstadt. 28. 10. 04.

12q. A. 12107. Verfahren zur Darstellung des Indophenols: $NH_2 - \langle\ \rangle - N = \langle\ \rangle = O$.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 5. 6. 05.

12q. A. 12522. Verfahren zur Darstellung einer Di-*o*-phenetidindisulfosäure; Zus. z. Anm. A. 12077. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 30. 10. 05

12q. A. 12540. Verfahren zur Darstellung des Indophenols: $NH_2 - \langle\quad\rangle - N = \langle\quad\rangle = O$; Zus. z. Anm. A. 12107. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 4. 11. 05.

21 b. E. 10467. Einrichtung zur Abscheidung der Elektrolytflüssigkeit aus den in den Sammlerzellen entwickelten Gasen gemäss Patentanmeldung E. 8926, 21 b; Zus. z. Anm. E. 8926. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 10. 12. 04.

21 b. H. 35419. Positive Polelektrode für galvanische Elemente mit neutralem Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen, bezw. schwerlöslichen Bleiverbindung als Depolarisator. E. Heymann, Paris. 27. 5. 05.

21 f. D. 15537. Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen. Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. 17. 1. 05.

40a. W. 22943. Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Zinnschlacken und zinnhaltigen Abfällen durch reduzierendes Schmelzen. W. Witter, Hamburg-Hohenfelde. 8. 11 04.

Vom 5. April 1906:

12i. D. 13966. Verfahren zur Konzentration verdünnter Salpetersäure. O. Dieffenbach, Darmstadt. 7. 9. 03.

21 c. C. 12516. Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstandskörper aus Siliciumkarbid, Borkarbid oder dergl. Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim. 20. 2. 04.

48a. G. 21763. Verfahren zum Schärfen abgenützter Feilen auf elektrolytischem Wege, bei welchem die Feilen als Anode in den Stromkreis geschaltet werden. A. Grathwol, Herisau, Schweiz. 21. 8. 05.

Vom 9. April 1906:

12a. M. 24317. Verfahren zur Verdampfung, bezw. Destillation von Flüssigkeiten. Maschinenfabrik F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. 27. 10. 03.

12i. C. 13634. Verfahren zur Herstellung von Calciumhydrür. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 19. 5. 05.

12i. N. 7630 Aus Rohrelementen zusammengesetzte Verdichtungs-, bezw. Absorptionsvorrichtung für Salzsäure und sich ähnlich verhaltende Gase oder Dämpfe. H. H. Niedenführ, Berlin-Halensee. 5. 1. 05.

12o. B. 40378. Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol; Zus. z. Anm. B. 37228. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. 1. 7. 05.

12q B 38881. Verfahren zur Darstellung eines Dianthrachinonimids; Zus. z. Pat. 162824. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 3. 1. 05.

12q. H. 35504 Verfahren zur Darstellung von Anetholoxyd und Isosafroloxyd. P. Höring, Berlin. 8. 6. 05.

Vom 12. April 1906:

1a. M. 27724. Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen. A. P. St. Macquisten, Glasgow, Schottl. 23. 6. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 19. 11. 04 anerkannt.)

12i. F. 20955. Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffes aus Wassergas. A. Frank, Charlottenburg. 28. 11. 05.

12i. H. 33744. Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Magnesium- und Zinksuperoxyd durch Einwirkenlassen von Natriumsuperoxyd auf wasserlösliche Magnesium-, bezw. Zinksalze. F. Hinz, Berlin. 8. 9. 04.

12p. C. 13149. Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 14. 11. 04.

12p. R. 21785. Verfahren zur Darstellung von Chinazolin aus *o*-Nitrobenzaldehyd. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 19. 10. 05.

12q. F. 17101. Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen am Stickstoff substituierten Alkyl- oder Aryldrivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 12. 02.

12q. S. 19763. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. L. Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 4. 7. 04.

21 f. P. 17819. Bogenlichtkohle mit galvanischem Metallüberzug zur Verminderung des Leitungswiderstandes. Planiawerke Aktiengesellschaft für Kohlenfabrikation, Ratibor. 6. 11. 05.

21 h. K. 27687. Heizkörper zur elektrischen Erhitzung mittels kleinstückiger Widerstandsmasse. Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. 4. 7. 04.

Vom 17. April 1906:

12i. Q. 519. Vorrichtung zum Absorbieren von Kohlensäure durch Pottaschelauge. I. Qurin, Berlin. 26. 5. 05.

12m. L 19731. Verfahren zur Gewinnung von reiner Tonerde und Alkalisilikat aus natürlichen Doppelsilikaten. G. Levi, Rom. 21. 6. 04.

12o. A. 11733. Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure sowie der bei der darauf folgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 28. 1. 05.

12o. B. 39772. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17. 4. 05.

12o. H. 34971. Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat. A. Hesse, Wilmersdorf-Berlin. 18. 3. 05.

12p. K. 29608. Verfahren zur Darstellung von acetylierten Morphinen. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 23. 5. 05.

21 f. L. 21516. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus Wolfram- oder aus Molybdän-Metall. J. Lux, Wien. 11. 9. 05.

Vom 19. April 1906:

12h. P. 17226. Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von Gasen. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 3. 5 05.

12i. F. 19461. Verfahren zur Darstellung von Graphit; Zus. z. Pat. 112416. A. Frank, Charlottenburg. 2. 11. 04.

12i. K. 29802. Verfahren zur Entfernung des Chlors aus Rohbrom. Kubierschky, Braunschweig. 24. 6. 05.

12q. E. 10536. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Anm. E. 10430. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9. 1. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 15. Mai 1906.

Kl. 21 (chem. Teil). J. Lux, Wien. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen. Die Trioxyde oder Säurehydrate dieser Metalle werden mit überschüssigen Lösungen der Stickstoffbasen der Alkoholradikale, z. B. Methyläthylamin, bis zur Bildung einer zähen Paste verrieben und diese dann in bekannter Weise zu Glühfäden verarbeitet.

Kl. 40c. C. Claessen, Berlin. Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken. Das Glühen und Abschrecken erfolgt im Bereiche eines Temperaturintervalls, das einerseits durch eine 10° C. unter dem Erstarrungspunkt gelegene Temperatur und andererseits durch eine tiefer gelegene charakteristische Temperaturgrenze (Temperatur) begrenzt ist, welch letztere durch eine Diskontinuität (Knickpunkt) der Erstarrungskurve oder anderer Temperaturkurven bestimmt wird, wobei auch um etwa 30° unter diese Temperatur gegangen werden darf.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Patentamt). Der Privatdozent der Physik Dr. K. Forch-Darmstadt wurde als kommissarisches Mitglied eingestellt. — (Universität.) Prof. Dr. W. Nernst wird im Oktober an der Yale-University in Connecticut Vorlesungen über Anwendung der Thermodynamik in der Chemie halten. Auch wird er Silliman-Vorlesungen abhalten. — Im Sommer 1907 wird Professor Th. W. Richards von der Harvard-University Vorlesungen halten und im I. Chemischen Institut ein Praktikum über genaue chemische Messungen (Atomgewichtsbestimmungen) abhalten. — Privatdozent der Chemie Dr. Stock erhielt den Titel Professor.

Dresden. Der Professor der Mathematik Dr. A. Fuhrmann ist in den Ruhestand getreten.

Erlangen. Dr. H. Schulze habilitierte sich für angewandte Chemie.

Göttingen. Die neue Preisaufgabe der Beneke-Stiftung (3400 Mk. und 680 Mk., Termin 31. 8. 08) lautet: „Von Eötvös ist eine sehr empfindliche Methode angegeben, Trägheit und Gravität der Materie zu vergleichen. Mit Rücksicht hierauf und auf die neuere Entwicklung der Elektrodynamik, sowie auf die Entdeckung der radioaktiven Substanzen ist das Newtonsche Gesetz der Proportionalität von Trägheit und Schwere möglichst weitgehend zu prüfen."

Genf. Der Professor der Mathematik Dr. G. Oltramare starb im Alter von 90 Jahren.

Hamburg. Für die Gründung der Hamburger Universität sind von Privatleuten bereits 9 Mill. Mk. gezeichnet. Weitere Zeichnungen sind versprochen, sobald der Plan ausgearbeitet ist. Die Gesamtkosten werden etwa 30 Mill. Mk. betragen.

Kanada. Das metrische Maass- und Gewichtssystem scheint endlich den Sieg über das alte System davonzutragen. Die Kanadische Regierung hat Prof. J. C. Mc Lennan beauftragt, durch Wandervorträge das Volk für die Einführung vorzubereiten.

Leipzig. Prof. Dr. W. Ostwald wurde zum auswärtigen Mitglied der Dänischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Lemberg. Dr. S. Opolski habilitierte sich für allgemeine Chemie.

München (Deutsches Museum). In der Gruppe Geologie werden von namhaften Künstlern ausgeführte Gemälde über die allmähliche Erkenntnis der Erdformationen nach den Forschern Jäkel, Potonié, Oebbecke und anderen aufgestellt. — Eine sehr wertvolle Sammlung von Originalapparaten Galvanis sowie anderer italienischer Forscher nebst alchimistischen Einrichtungen ist dem Museum von Bankier Th. Waitzfelder und der Familie des verstorbenen Professors Manuelli überwiesen worden.

Nancy. Für die Neugründung eines physikalischen Institutes an der Universität Nancy stiftete Solvay 50000 Fr. Neue Institute für Chemie und angewandte Mechanik sind bereits vorhanden.

Paris. Einen schweren Verlust erlitt die Wissenschaft durch den Tod des Entdeckers des Radium, Pierre Curie. Er ist von einem Lastwagen überfahren und wurde sofort getötet.

Paris. Einen Preis von 100000 Fr. hat das Syndikat der französischen Zuckerfabrikanten für die Entdeckung einer neuen Verwendung des Zuckers ausser Nahrungsmittelindustrie ausgesetzt. Prüfung der Erfindung besteht darin, dass sie durch einjährige Anwendung in Frankreich eine Verbrauchssteigerung von 100000 Tonnen raffinierten Zuckers hervorgerufen hat; eine dafür nötig werdende Aufhebung der Zuckersteuer wird von dem Syndikat gegebenenfalls veranlasst.

Würzburg. Privatdozent Dr. F. Reitzenstein erhielt den Titel und Rang eines a. o. Professors.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 491. Rehländer, jetzt: Charlottenburg, Tegeler Weg 108, Portal III.
„ 938. Roth, jetzt: Greifswald, Knopfstrasse 1.
„ 988. Fuchs, jetzt: Société d'Electrochimie, Viller St. Sépulcre par Hermes (Oise).
„ 1071. Merriam, jetzt: Ohio, Mariette-Street 223 bis 229.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 4. Mai 1906. Nr. 18. (S. 337—348.)

LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AN GESCHMOLZENEN SALZEN.

Von *Kurt Arndt*.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.)

Während die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen der Salze, besonders von wässerigen Lösungen, in ausgedehntestem Maasse bestimmt worden ist, stehen für geschmolzene Salze nur wenige derartige Messungen zur Verfügung.

Qualitative Beobachtungen stellte auf diesem Gebiete zuerst Faraday[1]) an, die ersten quantitativen Feststellungen versuchte Matteucci[2]). 1875 veröffentlichte F. Braun[3]) ausführliche Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen, vornehmlich Alkalisalzen; da er Gleichstrom anwendete und den Einfluss der Polarisation nicht genügend ausmerzen konnte, so haben seine Zahlen trotz seiner grossen Sorgfalt nur geschichtlichen Wert. Foussereau[4]) versuchte, die Polarisation aufzuheben, indem er nur sehr schwache, gleichgerichtete Ströme von äusserst kurzer Dauer benutzte. Bouty und Poincaré[5]) suchten den gleichen Zweck zu erreichen, indem sie mit Salz getränkte Asbestfäden als Zuleitungen nahmen. Poincaré[6]) kehrte später wieder zu metallischen Elektroden zurück, wählte aber Silber und maass durch Hilfselektroden einen etwaigen Potentialsprung an den Elektroden.

Mit Wechselstrom hat zuerst Kohlrausch[7]) das Leitvermögen von geschmolzenen Salzen bestimmt, und zwar von Silberchlorid, -bromid und -jodid. Ihm folgte Graetz[8]), der eine Anzahl Salze von niedrigem Schmelzpunkt untersuchte; statt des Telephons bediente er sich eines Elektrodynamometers als Nullinstrument. Schliesslich haben R. Lorenz und H. S. Schultze[9]) nach der gewöhnlichen Methode von Kohlrausch die Leitfähigkeit des reinen Zinkchlorids festgestellt.

Alle genannten Forscher haben vornehmlich solche Salze untersucht, die in Glasgefässen eingeschmolzen werden können; die Leitfähigkeit von Salzen, die sich erst über 700° verflüssigen, ist allein von Braun und von Poincaré gemessen worden. Die Zahlen von Braun scheiden aus, wie oben erwähnt; Poincaré hat von hoch schmelzenden Salzen nur wenige untersucht, ausser Halogensalzen von Kalium und Natrium nur noch Calciumchlorid.

Ich will hier in Tabelle 1 die Zahlen anführen, die Poincaré für die Chloride von Kalium, Natrium und Calcium gibt; t bedeutet die Temperatur und x das Leitvermögen in reziproken Ohm.

Tabelle 1.

KCl		$NaCl$		$CaCl_2$	
t	x	t	x	t	x
702	1,20	720	2,87	720	1,00
730	1,63	740	3,22	744	1,13
755	1,82	750	3,40	750	1,16
770	2,05	770	3,77	760	1,22
800	2,40	780	4,09		

Aus diesen Daten leitet Poincaré folgende Interpolationsformeln her:

$$x_{KCl} = 1,788\,[1 + 0,0068\,(t - 750^0)],$$
$$x_{NaCl} = 3,40\,[1 + 0,0060\,(t - 750^0)],$$
$$x_{CaCl_2} = 1,16\,[1 + 0,0046\,(t - 750^0)].$$

Zu den Resultaten von Poincaré steht im Widerspruch, dass Kaliumchlorid und Calciumchlorid erst bei 775° schmelzen und Natriumchlorid erst über 800° flüssig wird. Auf den festen Zustand kann sich keine der Zahlen beziehen, da in diesem die Leitfähigkeit sehr wesentlich kleiner ist. Will man nicht eine Unterkühlung um mehr als 70° annehmen, so bleiben nur zwei Annahmen, entweder dass Poincaré sehr unreine Salze verwendet hat, oder dass seine Temperaturbestimmungen erheblich falsch sind. Die zweite Annahme findet darin eine Befestigung, dass Poincaré bei der Eichung seines Le Chatelier-Pyrometers den Schmelzpunkt des Kaliumsulfats zu 1015° annahm, während dieser Punkt nach den zuverlässigen Messungen von Heycock und Neville bei 1067° liegt.

Unter diesen unerfreulichen Umständen sah ich mich genötigt, eigene Messungen anzustellen, als ich bei meinen Untersuchungen über die Erdalkalimetalle sicherer Angaben über die Leitfähigkeit ihrer Chloride bedurfte. Ich versuchte die bequeme und genaue Methode von Kohlrausch anzuwenden, um den Widerstand

1) Philosoph. Transact. 1833, 507; Lorenz gibt in seiner Monographie: „Die Elektrolyse geschmolzener Salze", 2. Teil, Halle 1905, eine gute Uebersicht über das im folgenden skizzierte Literaturgebiet.
2) Ann. de chim., 3. Reihe, 15 (1845).
3) Pogg. Ann. 154, 161 (1875).
4) Ann. de chim. et de phys [6], 5, 241, 317 (1885).
5) Ann. de chim. et de phys. [6], 17, 52 (1889).
6) Ann. de chim. et de phys. [6], 21, 289 (1890).
7) Wied. Ann. 17, 642 (1882),
8) Wied. Ann. 40, 18 (1890).
9) Zeitschr. f. anorg. Chemie 20, 333 (1899).

von geschmolzenen Salzen auch bei hoher Temperatur zu bestimmen.

Der nächste Weg, das Salz in einem Tiegel zu schmelzen und Elektroden in die Schmelze einzutauchen, ist ungangbar, da bei den sehr kleinen in Frage kommenden Widerständen das Tonminimum im Telephon gar zu undeutlich ist; aus diesem Grunde hatte seiner Zeit Graetz statt des handlichen Telephons das Elektrodynamometer einschalten müssen. Platinieren der Elektroden war nutzlos, da die Platinierung in der Schmelze zerstört wurde. Es galt also, den zu messenden Widerstand passend zu vergrössern.

Dies gelang mir, indem ich nach meinen Angaben U-förmige Widerstandsgefässe aus Porzellan anfertigen liess, deren Abmessungen Fig. 119 im Querschnitt zeigt. Als Elektroden dienten zylindrische Platinbleche von 12 mm Höhe und 14 mm Durchmesser, die an 1,5 mm dicke Platindrähte angeschweisst waren. Die Platindrähte waren durch enge Porzellanrohre nach oben geführt und gingen zu seitlich angebrachten Klemmen, die ebenso wie die Porzellanrohre von einem verstellbaren Halter getragen wurden. Die Elektroden wurden stets so tief gesenkt, bis sie die Einschnürung in dem oberen Teile des U-Rohres berührten; so war die Unveränderlichkeit des Elektrodenabstandes im Widerstandsgefäss gesichert. Die Kapazität des Widerstandsgefässes wurde durch Beschicken mit Normal-Chlorkaliumlösung ermittelt; bei dem einen der benutzten U-Rohre war $C = 18{,}18$; bei dem anderen 22,66.

Fig. 119

Da die Ausdehnung des Porzellans beim Erhitzen sehr gering ist, so ändert sich die Kapazität des Gefässes zwischen Zimmertemperatur und 1000^0 C. nur wenig; die Rechnung ergibt eine Abnahme von C um 0,44 $^0/_0$. Bei den folgenden Messungen, die sämtlich im Intervall von 800^0 bis 1150^0 liegen, wurde diese Aenderung dadurch berücksichtigt, dass ich $C = 18{,}10$, bezw. 22,56 setzte.

Erhitzt wurde das U-Rohr in einem vertikalen elektrischen Widerstandsofen von Heraeus, der mit einer Kurbelvorrichtung zum Heben und Senken versehen war [1]). In diesen Ofen ragt von unten her ein Porzellanrohr, das als Träger der zu erhitzenden Gegenstände dient. Auf diesen Träger war in unserem Falle mit einer Tülle ein kastenförmiges Gestell aus dickem Nickelblech [1]) aufgesetzt, in dem das U-Rohr, mit Asbest verpackt, aufrecht stand. Unten und oben wurde der Ofen mit passenden Scheiben aus Asbestpappe dicht verschlossen.

Um das Widerstandsgefäss mit dem zu untersuchenden Salze zu füllen, wurde bis über den Schmelzpunkt des Salzes vorgewärmt, dann der Deckel gelüftet und der Ofen gesenkt, bis das U-Rohr dicht unter der oberen Oeffnung erschien, passende Stücke des Salzes [2]) in das U-Rohr geworfen und der Ofen wieder gehoben. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis das Rohr mit geschmolzenem Salze gefüllt war. Um Luftblasen aus dem tiefsten Teile des Rohres auszutreiben, wurde nur von einer Seite aus Salz eingefüllt, bis die Schmelze in der Erweiterung aufstieg. Nach Beendigung der Messungsreihe wurde der Halter mit den Elektroden hochgehoben, der Ofen gesenkt, das U-Rohr mit einer Tiegelzange herausgehoben und sein feurigflüssiger Inhalt in eine bereit stehende Platinschale gegossen. Das erkaltete U-Rohr lässt sich leicht durch Auswässern von Salzresten befreien, so dass ein und dasselbe Widerstandsgefäss für zahlreiche Messungsreihen dienen kann. Voraussetzung für diese wiederholte Verwendbarkeit ist allerdings, dass man niemals die Schmelze im U-Rohr erstarren lässt, weil sie sonst beim Wiederverflüssigen die Wandungen sprengt.

Die Temperatur der Schmelze wurde mit einem Le Chatelier-Pyrometer gemessen, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war; zur besonderen Prüfung mass ich mit ihm zwei von Heycock und Neville genau festgelegte Schmelzpunkte, nämlich die Schmelzpunkte von Natriumkarbonat (852^0) und von Natriumsulfat (883^0). Da im mittleren Teile des Heizrohres, in dem sich das Widerstandsgefäss während der Messungen befand, dank der gleichmässigen elektrischen Erwärmung eine recht konstante Temperatur herrschte, so erschien es mir zulässig, die Lötstelle des Thermoelementes zwischen die Schenkel des U-Rohres zu setzen, wie in Fig. 119 angedeutet ist [3]). War

1) Sein Heizrohr hat eine Länge von 30 cm und eine lichte Weite von 60 mm. Eine Sicherung aus Golddraht, die in den Ofen eingebaut ist, warnt durch Erglühen vor Ueberlastung der Platinspirale.

1) Eisenblech wird zu rasch durch Oxydation zerstört.

2) Das Salz wurde vorher in einem Platingefäss geschmolzen und nach dem Erkalten in Stücke von Kirschkerngrösse zerschlagen.

3) Wer diese Anordnung beanstandet, möge bedenken, dass bei direkter Einführung der Lötstelle in die Schmelze nur dann wirklich die mittlere Temperatur der ganzen Flüssigkeit abgelesen würde, wenn eine Rührvorrichtung für genügende Durchmischung sorgte. In der Mitte des Ofens war die Temperatur auf eine Länge von 10 cm innerhalb 10^0 konstant.

durch Regelung des heizenden Stromes Temperaturgleichgewicht im Ofen hergestellt, so wurde die vom Pyrometer angegebene Temperatur gleich der mittleren Temperatur der im U-Rohr enthaltenen Schmelze gesetzt. Dieses einfache Verfahren genügt besonders im vorliegenden Falle, weil der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit bei den von mir untersuchten Salzen nur klein ist. Zur Sicherheit wurden Messungen bei langsam ansteigender und langsam sinkender Temperatur angestellt; beide Reihen ergaben für die gleiche am Pyrometer abgelesene Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Leitfähigkeitswerte.

Der **Widerstand** der gesamten Zuleitungen von der Wheatstoneschen Brücke bis zur Schmelze betrug bei Zimmertemperatur 0,11 Ohm; bei 800° Ofentemperatur war er auf 0,16 Ohm und bei 1000° auf 0,17 Ohm gestiegen. Die Widerstandserhöhung fällt den Platindrähten zur Last, die in das Ofeninnere führen.

Das Tonminimum im Telephon war auch bei dem am besten leitenden Salze, dem Chlornatrium, dessen Widerstand nur etwa 5 Ohm betrug, genügend deutlich, um eine sichere Einstellung zu gestatten; in anderen Fällen war das Tonminimum gut oder sehr gut ausgebildet.

Alle Salze wurden nach der Messung analysiert, um eine etwa eingetretene Zersetzung oder Verunreinigung festzustellen. In allen Fällen waren die Beimengungen (freies Hydroxyd, Magnesiumchlorid, Kieselsäure, fremde Alkalisalze) sehr klein, wenn überhaupt nachweisbar. Ausser den reinen Salzen wurde in einem Falle auch ein technisches Produkt, nämlich das Calciumchlorid, das in Exsikkatoren benutzt wird, auf seine Leitfähigkeit untersucht; es enthielt 0,5 % Eisenoxyd und Tonerde.

Um einen genauen Einblick in meine Messungen zu gewähren, will ich für eines der untersuchten Salze, für Strontiumchlorid, die ganze Messungsreihe anführen. In der folgenden Tabelle 2 enthält die erste Spalte die Temperatur t^0 C., die zweite und dritte Spalte den gemessenen Widerstand, bezogen auf 10 Ohm, bezw. 5 Ohm als Vergleichswiderstand, die vierte Spalte gibt unter w das Mittel beider Messungen in Ohm.

Diese Werte w wurden nebst den zugehörigen Temperaturen in ein Koordinatensystem eingetragen (Fig. 120); durch die so erhaltene Punktreihe liess sich ohne Schwierigkeit eine stetige Kurve legen, aus der wir für jede Temperatur zwischen 900° und 1100° den Wert für w entnehmen können. Von diesen Werten w ist noch als Korrektur der Widerstand der Zuleitungen im Betrage von 0,17 Ohm abzuziehen, um den Widerstand $w_{korr.}$ der Schmelze zu erhalten. Die Leitfähigkeit x ist der Quotient

Tabelle 2.

Strontiumchlorid.

t ° C.	Vergleichswiderstand 10 Ohm	5 Ohm	w (Ohm)
980	0,825	1,65	8,25
950	0,855	1,715	8,56
930	0,885	—	8,85
935	—	1,760	8,80
920	0,900	1,795	8,99
905	0,922	1,85	9,24
960	0,850	1,69	8,48
987	0,820	1,63	8,18
1015	0,790	—	7,90
1020	—	1,575	7,88
1010	0,800	1,60	8,00
1052	0,760	1,525	7,61
1080	0,735	1,48	7,38

$C : w_{korr.} = 18,10 : w_{korr.}$. So erhalten wir die folgende Tabelle 3:

Fig. 120.

Tabelle 3.

Strontiumchlorid.

t ° C.	w	$w_{korr.}$	x
900	9,32	9,15	1,98
950	8,57	8,40	2,15
1000	8,05	7,88	2,30
1050	7,61	7,44	2,43
1100	7,24	7,07	2,56

In der gleichen Weise wurde die Leitfähigkeit von KCl, $NaCl$, $CaCl_2$ (rein), $CaCl_2$ (techn.), $BaCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4 und K_2CO_3 bestimmt.

Beim Kaliumsulfat gestaltete sich das Füllen des U-Rohres etwas weniger einfach, da wegen des ungewöhnlich hohen Schmelzpunktes (1067°) das Rohr nicht an die Oberfläche des Ofens gebracht werden durfte; ich führte das Salz in diesem Falle durch ein langes, weites Porzellanrohr zu. Beim Kaliumkarbonat war zu fürchten, dass die Schmelze das Porzellan erheblich angreifen würde; der Angriff war aber unbedeutend und die Schmelze nahm nur sehr kleine Mengen von Kieselsäure auf. Die Kapazität des U-Rohres war auch nach dieser Messungsreihe genau so gross wie bisher.

Tabelle 4.
Leitfähigkeiten.

t ° C.	KCl	$NaCl$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	K_2SO_4	Na_2SO_4	K_2CO_3	Na_2CO_3	$CaCl_2$ techn.
800	[2,18]	[3,34]	[1,95]	—	—	—	—	—	—	[2,04]
850	2,28	3,50	2,14	—	—	—	—	—	[2,92]	2,23
900	2,38	3,66	2,32	1,98	[1,71]	—	2,23	1,95	[3,10]	2,40
950	2,48	3,82	2,49	2,14	1,89	—	2,37	2,12	—	2,55
1000	2,58	—	2,65	2,29	2,05	—	2,50	2,26	—	2,70
1050	—	—	—	2,43	2,19	—	2,64	—	—	2,83
1100	—	—	—	2,56	2,31	1,84	2,77	—	—	2,96
1150	—	—	—	—	—	1,94	—	—	—	—

Natriumkarbonat zersetzt sich schon bei viel tieferer Temperatur als Kaliumkarbonat. Ueber 900° erhitzt, begann die Schmelze zu schäumen; ihr Widerstand wurde durch die aufsteigenden Kohlensäurebläschen bis auf etwa 30 Ohm gesteigert, so dass die Leitfähigkeitsmessung vereitelt wurde. Dicht über dem Schmelzpunkte (852°) ist noch keine Gasentwicklung in der Schmelze zu bemerken; es gelang mir, als ich das Salz sehr vorsichtig bei möglichst niedriger Temperatur einschmolz, eine Reihe von Messungen zwischen 865° und 885° auszuführen.

Fig. 121.

In der obenstehenden Tabelle 4 sind für alle von mir untersuchten Salze die Leitfähigkeiten zusammengestellt.

Die gleichen Ergebnisse sind in Fig. 121 in Form von Kurven wiedergegeben. Da diese Kurven sehr regelmässig verlaufen und nur geringe Krümmung aufweisen, so können sie mit genügender Genauigkeit nach links bis zu den Schmelzpunkten der Salze verlängert werden, für die direkt ja in dem von mir benutzten Widerstandsgefäss die Leitfähigkeit nicht bestimmt werden kann, ohne das Gefäss preiszugeben. Durch diese Extrapolation sind auch die eingeklammerten Zahlen der Tabelle 4 erhalten worden.

Vergleicht man die Werte, die Poincaré erhielt (Tabelle 1), mit den von mir erhaltenen Zahlen, so entspricht der Wert $\varkappa = 3,40$, den Poincaré für Natriumchlorid bei 755° angibt, nach meinen Bestimmungen der Temperatur 815°. In Anbetracht der groben Fehler, die Poincaré bei der Temperaturmessung beging, ist die Uebereinstimmung zwischen beiden Messungen genügend. Für Kaliumchlorid lässt sich ähnlich eine gewisse Uebereinstimmung, wenn auch schlechter, herstellen. Bei Calciumchlorid bleiben die Widersprüche unausgeglichen.

Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit ist nach meinen Messungen nur klein und nimmt bei der Mehrzahl der untersuchten Salze mit steigender Temperatur ab. Diese Veränderlichkeit wird innerhalb der Beobachtungsgrenzen genügend berücksichtigt durch die Formel:

$$K = a\,[1 + b\,(t - 900^0) - c\,(t - 900^0)^2].$$

a ist die Leitfähigkeit bei 900°, b und c sind empirische Konstante. Die folgende Tabelle 5 gibt für die untersuchten Salze die Zahlenwerte von a, b und c.

Tabelle 5.

Salz	a	$b \cdot 10^4$	$c \cdot 10^6$
KCl	2,38	8,4	0
$NaCl$	3,66	8,7	0
$CaCl_2$	2,32	15,1	0,9
$SrCl_2$	1,98	16,7	1,0
$BaCl_2$	1,71	19,2	2,0
Na_2SO_4	2,23	12,2	0
K_2CO_3	1,95	19,9	0
K_2SO_4	[1,44?]	[14?]	[0?]

Die Zahlenwerte der Konstanten von K_2SO_4 sind nur des Vergleichs wegen eingefügt; sie haben wenig Wert, da das gemessene Temperaturintervall nur klein ist. Na_2CO_3 fehlt natürlich ganz.

Nach Tabelle 5 ändert sich die Leitfähigkeit für 1° C. um rund 0,1 bis 0,2 %. Bei den geschmolzenen Salzen ist demnach der Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen etwa zehnmal geringer als bei ihren wässerigen Lösungen. Poincaré hat einen wesentlich grösseren Temperaturkoëffizienten gefunden, bei den drei in Tabelle 2 angeführten Salzen 0,0046 bis 0,0068. Für die Richtigkeit meiner kleineren Werte spricht, dass auch Kohlrausch für $AgCl$, $AgBr$, AgJ zwischen 550° und 700° einen Temperaturkoëffizienten von etwa 0,1 % gibt.

Vergleicht man in Tabelle 4 die Leitfähigkeit der verschiedenen Salze bei gleichen Tempe-

raturen, so lässt sich sagen, dass die Leitfähigkeit der Natriumsalze $1^1/_2$ mal so gross ist als die der entsprechenden Kaliumsalze; anderseits ist die Leitfähigkeit der Chloride auch $1^1/_2$ mal grösser als die der entsprechenden Sulfate; die Karbonate liegen in der Mitte zwischen den Chloriden und Sulfaten. Die Leitfähigkeit des Strontiumchlorids liegt, wie zu erwarten war, zwischen Calciumchlorid und Baryumchlorid.

Trägt man in der Kurventafel (Fig. 121) die Schmelzpunkte der Salze ein, so sieht man, dass die Leitfähigkeiten von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ bei ihren Schmelzpunkten gleich werden. Die genaue Ablesung ergibt:

$$CaCl_2 \quad 1{,}87 \; (774^0),$$
$$SrCl_2 \quad 1{,}92 \; (873^0),$$
$$BaCl_2 \quad 1{,}91 \; (950^0).$$

Ein sehr merkwürdiges Ergebnis erhält man, wenn man in der Gleichung für Kaliumchlorid:

$$\varkappa = 2{,}38\,[1 + 0{,}00084\,(t - 900^0)]$$

$\varkappa = 0$ setzt; dann ergibt sich $t_0 = -290^0$ C. Aus der Gleichung für Natriumchlorid:

$$\varkappa = 3{,}66\,[1 + 0{,}00087\,(t - 900^0)]$$

folgt für $\varkappa = 0$ die Temperatur $t_0 = -249^0$.

Beide Resultate weichen in Ansehung der riesigen Extrapolation recht wenig vom absoluten Nullpunkt -273^0 ab. Danach wäre die Leitfähigkeit der beiden Salze proportional der „absoluten“ Temperatur; wir erhalten die Gleichungen:

$$\varkappa_{KCl} = 0{,}00203 \cdot T,$$
$$\varkappa_{NaCl} = 0{,}00312 \cdot T.$$

Wie genau diese beiden einfachen Gleichungen innerhalb der Beobachtungsgrenzen die Leitfähigkeit beider Salze darstellen, zeige die kleine Tabelle 6:

Tabelle 6.

	KCl		NaCl	
t^0 C.	$\varkappa$ beob.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ beob.	$\varkappa$ ber.
850	2,28	2,28	3,50	3,50
900	2,38	2,38	3,66	3,66
950	2,48	2,48	3,82	3,82
1000	2,58	2,58	—	—

Ob es sich hier um einen Zufall oder um eine Gesetzmässigkeit handelt, lässt sich jetzt nicht entscheiden. Die anderen von mir untersuchten Salze zeigen keine solche offenbare Regelmässigkeit. Bei ihnen, die sämtlich zweiwertige Ionen enthalten, ist der Temperaturkoëffizient weit grösser, im allgemeinen etwa doppelt so gross als bei KCl und $NaCl$; bei den Erdalkalichloriden und bei K_2CO_3 nimmt dieser Koëffizient mit steigender Temperatur erheblich ab.

Um diese Resultate tiefer zu deuten, fehlt es an genügender Kenntnis der übrigen Faktoren, die auf die Leitfähigkeit Einfluss haben.

Nur für einen Teil der untersuchten Salze ist das spezifische Gewicht genau bestimmt worden. Brunner gibt folgende Formeln, die zwischen 800⁰ und 1000⁰ gelten:

$$s_{KCl} = 1{,}450 - 0{,}00057\,(t - 900^0),$$
$$s_{NaCl} = 1{,}500 - 0{,}00054\,(t - 900^0),$$
$$s_{Na_2SO_4} = 2{,}065 - 0{,}00045\,(t - 900^0),$$
$$s_{K_2CO_3} = 1{,}900 - 0{,}00046\,(t - 900^0),$$
$$s_{Na_2CO_3} = 1{,}9445 - 0{,}00040\,(t - 900^0).$$

Aus diesen Angaben berechnen sich die unten in Tabelle 7 aufgeführten Konzentrationen c in Grammäquivalenten auf den Liter bei 900⁰ und mit Hilfe dieser Zahlen die Aequivalentleitfähigkeiten $\Lambda = 1000 \cdot \frac{\varkappa}{c}$:

Tabelle 7.

$t = 900^0$ C.

	KCl	$NaCl$	Na_2SO_4	K_2CO_3	Na_2CO_3
c	19,5	25,5	28,8	27,5	36,7
Λ	122	144	77	71	84

Auffällig erscheint, dass die Aequivalentleitfähigkeit der Natriumsalze um etwa 20⁰ grösser ist als bei den Kaliumsalzen, während in wässerigen Lösungen das umgekehrte Verhältnis stattfindet.

Ob dieses Verhältnis durch einen grösseren Dissociationsgrad der Natriumsalze oder durch eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions in der Schmelze verursacht wird, dies zu entscheiden, habe ich vorläufig keine Handhabe.

Im Anschluss an die obigen Darlegungen muss ich noch einige Worte über die Schmelzpunkte der untersuchten Salze sagen. Wie ich schon früher erwähnte, sind nur drei dieser Punkte bisher genau bestimmt worden, nämlich die Schmelzpunkte von Na_2CO_3, Na_2SO_4 und K_2SO_4. Für KCl, $NaCl$, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ liegen brauchbare Messungen von Ruff und Plato vor. Der Schmelzpunkt von $SrCl_2$ ist weniger genau bekannt. Da die Bestimmungen von Ruff und Plato Präzisionsmessungen weder sind noch sein wollen, so erschien es mir nicht ganz überflüssig, für alle diese Salze noch einmal die Schmelzpunkte festzulegen.

Der Schmelzpunkt wurde in üblicher Weise aus der Abkühlungskurve der Schmelze ermittelt. Ein niedlicher kleiner elektrischer Tiegelofen von Heraeus leistete mir dabei nützliche Dienste. Das Thermoelement war das

Tabelle 8.

	Schmelzpunkt
KCl	775° (R. u. P. 790°)
$NaCl$	805° (R. u. P. 820°)
$CaCl_2$	774° (R. u. P. 780°)
$SrCl_2$	873°
$BaCl_2$	950° (R. u. P. 960°)
Na_2SO_4	883° (H. u. N. 883,2°)
K_2CO_3	900°
Na_2CO_3	852° (H. u. N. 852° [1]))
K_2SO_4	— H. u. N. 1066,5°

1) Dieser Schmelzpunkt wurde zur Eichung des Pyrometers benutzt.

gleiche, das bei den Leitfähigkeitsmessungen benutzt worden war. Ich fand die in beistehender Tabelle 8 angegebenen Zahlen.

Beim $CaCl_2$ wurde in ruhiger Schmelze eine Unterkühlung von 36° beobachtet.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit Hilfe von Mitteln durchgeführt, für deren Bereitstellung ich dem Kuratorium der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Charlottenburg, den 25. März 1906.

(Eingegangen: 27. März.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Electrical Rev. 47 (8. 7. 05), 54. Howard S. Knowlton. Electricity in the Chemical Laboratory. Allgemeine Bemerkungen über die Nützlichkeit elektrischer Anlagen in Laboratorien. H. D.

ib. 47 (9. 9. 05), 378—379. Harry C. Jones. The electrical Nature of Matter and Radioactivity. Verf. beginnt einen längeren zusammenfassenden Artikel über Gasionen, Elektronik und Radioaktivität.

ib. 47 (16. 9. 05), 426—427. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (23. 9. 05), 462—464. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (30. 9. 05), 498—500. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (7. 10. 05), 534—535. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (14. 10. 05), 570—571. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (21. 10. 05), 618—619. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (28. 10. 05), 654—656. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (4. 11. 05), 690—691. Derselbe. Derselbe.

ib. 47 (11. 11. 05), 726—728. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (18. 11. 05), 774—778. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (25. 11. 05), 810—811. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (2. 12. 05), 846—848. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (9. 12. 05), 882—884. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (16. 12. 05), 930—932. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (23. 12. 05), 966—968. Derselbe. Dasselbe.

ib. 47 (30. 12. 05), 1002—1004. Derselbe. Dasselbe. (Fortsetzung angekündigt.) H. D.

ib. 47 (9. 9. 05), 383. Bertram B. Boltwood. Production of Radium from Uranium. Verf. hat mehrfach umkristallisiertes Urannitrat, in Wasser gelöst, monatelang in einer zugeschmolzenen Flasche stehen lassen; es ergab sich aber kein Emanationsgehalt der darüber abgeschlossenen Luft. Die von vielen vermutete Umwandlung von Uranium in Radium konnte also auf diese Weise nicht nachgewiesen werden. H. D.

ib. 47 (16. 9. 05), 439. G. H. Darwin. Radium the source of the Sun's Energy. Verf. rechnet aus, dass 22 Unzen $RaBr_2$ genügende Energie abgeben, um einen Dampfer von 12000 Tonnen 6000 Seemeilen mit 15 Knoten Geschwindigkeit zu treiben, entsprechend etwa 5 bis 6000 Tonnen Kohlen. Er meint, dass die Kontraktion nicht die einzige Wärmequelle der Sonne ist, dass vielmehr der starke Ra-Gehalt der Sonne ihr die hohe Temperatur verleiht. H. D.

ib. 47 (23. 9. 05.), 472—475. Practical Standards for Electrical Measurements. Der uns aus diesem Bericht hauptsächlich interessierende Teil über die Herstellung von Normalelementen ist unseren Lesern schon nach anderen Quellen bekannt. H. D.

ib. 47 (17. 10. 05), 536—541. Wilder D. Bancroft. The Chemistry of Electrochemistry. Vortrag vor der Am. Elch. Soc. in Bethlehem. Siehe den Bericht unserer Zeitschrift.

ib. 549. Sherard Cowper Coles. Some Notes on the Rapid Electro-Deposition of Copper. Aus einem Vortrag vor der Faraday Society.

ib. 47 (21. 10. 05), 636. The Special Electrical Conductivity of the air at Sea. H. Gerdien hat mit einem von ihm konstruierten Apparate die Leitfähigkeit der Seeluft gemessen. Im allgemeinen war sie sehr wechselnd zwischen $^1/_3$ und dem $1^1/_2$ fachen der Göttinger Luft. Beim Nebel nimmt die Leitfähigkeit stark ab, in einem Fall auf $^1/_{10}$ der Göttinger Luft; der Nebel scheint beide Ionenarten nahezu gleich zu beeinflussen. H. D.

Journ. Soc. Chem. Ind. 24 (15. 3. 05), 230—231. Hugo Lieber. Improved methods of applying Radium. Für medizinische Zwecke eignen sich sehr gut Stäbe oder Scheibchen von Cellulose, die in eine alkoholische Lösung von $RaBr_2$ eingetaucht sind. Sie werden oberflächlich weich, und beim Verdunsten der Feuchtigkeit erhält man einen sehr dünnen wirksamen $RaBr_2$-Ueberzug, der sich fest in die wieder hart werdende Masse festsetzt. Die Stäbe werden mit einem dünnen Ueberzug von Kollodium zum Schutze überzogen. Während 10 mg $RaBr_2$, in einer dünnen H-Tube eingeschlossen, eine Aktivität von 10^6 hat, hat dieser dünne, unwägbare Ueberzug eine solche von 10^4. Man färbt den Ueberzug am besten, um sofort zu erkennen, wenn er verletzt ist. Ein Vorteil ist, dass man die Apparate durch Kochen desinfizieren kann, ohne dass sie dadurch leiden. H. D.

ib. 24 (31. 3. 05), 266—267. Bergen Davis und C. W. Edwards. Chemical Combination of Oxygen and Hydrogen under Action of Radium Rays. Zwei Gefässe gleichen Volumens, mit trockenem Knallgas gefüllt, waren durch eine Kapillare mit einem Hg-Tropfen verbunden. Das eine enthielt Elektroden, um die Ionisation des Gases zu messen, und 4 mg $RaBr_2$ auf einem Stück Platinfolie. Der Hg-Tropfen zeigte durch seine Wanderung, dass hier Wasserbildung stattfand, es verschwand $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ ccm Gas pro Sekunde. Die Ionisation des Gases wurde mit einem Elektrometer

gemessen, dessen elektrostatische Ladung keinen Einfluss auf die Wasserbildung hatte. Sämtliche entstehenden Ionen wurden durch die EMK herausgetrieben. Das weist darauf hin, dass die chemische Vereinigung von dem Vorgang der Ionenbildung und nicht von der Wiedervereinigung der Ionen verursacht wird. 2,2 elektrostatische Einheiten Elektrizität werden von dem Radium pro Sekunde abgegeben. Ist die Gesamtenergie Q, die Anzahl Ionen N und die Ionenladung e, so gilt $Q = Ne$. Da $e = 3 \cdot 10^{-10}$ ist, so ist $N = 7{,}3 \cdot 10^9$ = Ionenmenge pro Sekunde. Die Volumabnahme ergibt die pro Sekunde verschwindende Menge Gasmoleküle $= 144 \cdot 10^{12}$, wenn man für die Anzahl Moleküle pro Kubikcentimeter $4 \cdot 10^{19}$ annimmt. Die pro Sekunde gebildete Menge H_2O-Moleküle ist $M = 96 \cdot 10^{12}$, und $\frac{M}{N} = 13100$; d. h. pro gebildetes Ion entstehen 13100 Moleküle H_2O. Das ist sehr viel. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. (Columbia University.) H. D.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN[1]).

R. Istit. veneto di Scienze, lettere ed arti (vom 29. 7. 05). N. A. Bringhenti: **Katalyse und elektromotorische Kraft.** Platinschwarz übt auf Alkoholate in alkoholischer Lösung eine katalytische Wirkung aus. Es entstehen saure Produkte, so dass man den Verlauf durch Titration verfolgen kann. Der katalytische Einfluss von MnO_2, Ni_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3 auf Natriumäthylat, -methylat und -propylat ist sehr gering, stark derjenige von Pt und Pd. Verf. brachte zwei verschiedene Pt-Elektroden, eine mit Pt-Schwarz überzogene Platte und eine blanke Pt-Spitze, in eine alkoholische Alkoholatlösung und fand zwischen denselben eine EMK von 0,5 Volt (schwankend). Die EMK kann nicht etwa einer ursprünglich verschiedenen Gasbeladung zugeschrieben werden, sondern rührt vermutlich daher, dass die katalytische Bildung von Oxydationsprodukten mit einer Aufzehrung des in der Elektrode gelösten O_2 verbunden ist.

Russ. physikalisch chemische Gesellschaft (vom 15. 10. 05). N. Lemke: **Elektrische Leitfähigkeit und innere Reibung.** Der Dissociationsgrad von KCl in glycerinwässeriger Lösung ist grösser als in rein wässeriger. Die innere Reibung η steigt in 9,87prozentiger Glycerinlösung bis zu der Verdünnung $v = 64$, nimmt dann bis $v = 512$ ab und steigt wieder. In wässeriger Lösung fand Verf. zwischen $v = 1$ und $v = 1024$ vier Minima, den niedrigsten Wert bei $v = 1$.

Chemische Gesellschaft in Stockholm (vom 20. 10. 05). Alb. Rudling berichtet über **Heizung** mit überhitztem Wasser. Er hat ein System erfunden, mittels dessen feuergefährliche Substanzen durch überhitztes Wasser auf 380° erwärmt werden können.

Ungarischer Naturwissenschaftlicher Verein (vom 24. 10. 05). St. Bugarzky. **Einfluss des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht.** Die Reaktion

$$2C_2H_5OH + 2Br_2 \longrightarrow C_2H_3O_2C_2H_5 + 4HBr$$

in beliebigen indifferenten organischen Lösungsmitteln müsste, wenn Alkohol im Ueberschuss vorhanden ist, im Sinne der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = KA^n(B-x)^m$$

verlaufen. x ist die nach der Zeit t umgesetzte Br-Menge, A ist Anfangskonzentration des Alkohols, B die des Broms, n und m die Anzahl der sich an der Reaktion beteiligenden Moleküle der beiden. Verf. fand, dass neben obiger Reaktion die beiden umkehrbaren Vorgänge

$$Br_2 + HBr \rightleftarrows HBr_3$$
$$\text{und } 2C_2H_5OH \rightleftarrows (C_2H_5OH)_2$$

stattfinden. Das Br_2 greift die Alkoholmoleküle an. Die Versuche weisen darauf hin, dass alle drei Vorgänge nebeneinander stattfinden.

Industrielle Gesellschaft zu Mülhausen i. E. (vom 2. 11. 05). E. Bonna und Alex Leroyer: **Elektrolytische Darstellung von Phosphor.** Verff. lösen geglühtes Knochenpulver in flüssigem Kryolit, Borax, Natriumsilikat u. s. w. und elektrolysieren zur Gewinnung des P.

Società chimica di Milano (vom 18. 11. 05). Purgotti: **Vorlesungsversuch zur Demonstration des Proutschen Gesetzes der multiplen Proportionen.** Verf. schaltet zwei Zellen hintereinander, eine mit NH_3-Lösung, die andere mit einer Hydrazinlösung oder Hydrazinsulfat gefüllt. Beide geben an den Elektroden H_2 und N_2, die NH_3-Lösung im Verhältnis 1:3, die andere 1:2. Man muss konzentrierte Lösungen nehmen, da sonst O_2-Entwicklung auftritt.

Società chimica di Milano (vom 2. 12. 05). B. L. Vanzetti: **Die Eisensilicide, Bildung der Eisensilicide im elektrischen Ofen.** Schmelzversuche in einem elektrischen Ofen, der mit MgO ausgekleidet war, ergaben aus einem Gemisch von CaO, Kohle und SiO_2 bei 3000° Ferrosiliciumstücke, vom Härtengrad 7 und dem spezifischen Gewicht 6, mit 66 bis 67% Fe und 33 bis 34% Si, entsprechend der Formel $FeSi$. Im Bruch zeigten sie sich homogen. Sie waren nicht magnetisch. Unter diesen Bedingungen ist $FeSi$ beständiger als die beiden anderen bekannten Formen Fe_2Si und $FeSi_2$. Bei höheren Temperaturen und längerer Dauer erhält man an Silicium reichere Massen, die Kohlenstoff enthalten, d. h. es entstehen Karbosilicide und schliesslich Karborund. Etwa anwesendes Cu entzieht dem $FeSi$ Silicium und es entsteht das Fe_2Si und Kupfersilicid. H. D.

1) Nach den Berichten der Chemiker-Zeitung.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Hermann C. Woltereck, London. D. R.-P. Nr. 169032, Kl. 12k. Patentiert vom 19. 10. 04, ausgegeben am 19. 3. 06. Verfahren zur Darstellung von **Cyanwasserstoff** durch Einwirkung von Ammoniak auf Holzkohle. Erfinder benutzt einen einfachen Generator, wie er zur Darstellung von Generatorgas gebraucht wird, der mit Holzkohle beschickt ist. Um die kostspielige Erhitzung von aussen zu vermeiden, lässt er von unten vorgewärmte Luft eintreten, die die Kohle verbrennt und die nötige Temperatur erzeugt; etwas höher in eine Schicht, die genügende Temperatur hat, tritt das NH_3-Gas ein;

die Temperatur muss dort hoch genug sein, dass kein Wasser bestehen kann, auch muss die den Cyanwasserstoff zerstörende CO_2 reduziert werden. Einzelheiten über den Erfolg gibt die Patentschrift nicht an. H. D.

Sherard Osborn Cowper-Coles, London. D. R.-P. Nr. 168884, Kl. 48a. Patentiert vom 3. 2. 05, ausgegeben am 19. 3. 06. **Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Streifen, Draht, Stäben oder dergleichen aus Metall (Metalldraht).** Man benutzt zu diesem Zweck als Kathode häufig Walzen, die mit einem schraubenförmig verlaufenden Streifen aus Isoliermasse umwickelt sind.

Fig. 122.

Fig. 123.

Erfinder erreicht dasselbe, wenn er die Kathodenfläche ganz ausnutzt, aber die Kathodenwalze (resp. Scheibe) mit einer scharfen schraubenförmig (resp. spiralförmig) verlaufenden Riefe versieht. Fig. 122 zeigt einen mit der Metallschicht d bedeckten und der Riefe b versehenen Kathodenteil. Die Kathode wird unter starker Drehung in einem geeigneten Bade mit der Metallschicht bedeckt; letztere zeigt an der Aussenseite eine Schraubenlinie, die von einer während der Bildung des Niederschlages von der V-förmigen Furche aus entstehenden, schraubenförmig verlaufenden Spaltebene c herrührt. Ist die gewünschte Dicke erreicht, so kann man das Metall schraubenförmig von der Kathode abwickeln, wie Fig. 123 in Ansicht erkennen lässt. An Stelle der cylindrischen Kathode kann auch eine scheibenförmige Kathode verwendet werden, die mit einer spiralförmigen Furche versehen ist und von welcher der Niederschlag ebenfalls in einem fortlaufenden Streifen abgezogen werden kann. H. D.

Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Berlin. D. R.-P. Nr. 168856, Kl. 21h. Patentiert vom 1. 3. 03, ausgegeben am 17. 3. 06. **Betriebsverfahren für elektrische Oefen mit mehreren, in verschiedenen Höhenlagen eingebauten und mit der vom elektrischen Strom zu durchfliessenden Beschickung in leitender Verbindung stehenden Kontaktstücken.** Will man die Stromstärke mittels Aenderung der Elektrodenentfernung regulierbar machen, so muss man bei den bisherigen Ofentypen die verstellbare Elektrode von oben einführen, so dass eine Abdichtung oben und Abführung der eventuell verwertbaren Gase schwierig ist, auch liegt gewöhnlich dabei die andere Elektrode auf dem Boden des Ofens, so dass das Produkt vom Strom durchflossen wird, was häufig unvorteilhaft ist. Erfinderin bringt in dem Ofenschacht a (aus feuerfestem Material) mehrere Stromzuleitungen b_1, b_2, b_3 und b_4 (Fig. 124) an. Es können so verschiedene Schichten der Beschickung eingeschaltet werden; zu Anfang, wo das Material noch schlecht leitet, z. B. b_1 b_2, später b_1 b_3 oder b_1 b_4; will man nur die mittlere Schicht erwärmen, so wird b_2 b_3 geschaltet u. s. w. H. D.

Fig. 124.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 23. April 1906:

12o. B. 39675. Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5. 4. 05.

12o. W. 23434. Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl. Weinland und K. Schmid, Tübingen. 16. 2. 05.

12p. C. 14024. Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure; Zus. z. Anm. C. 13534. Leopold Cassella & Co., Ges. m. b. H., Frankfurt a. M. 23. 10. 05.

12q. F. 19686. Verfahren zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9. 1. 05.

12q. Z. 4331. Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparates, bezw. zur Gewinnung von freiem Lecithin. E. Ziegler, Charlottenburg. 16. 9. 04.

21c. A. 12804. Einrichtung zur Ladung transportabler Sammlerbatterieen aus einem Drei- oder Mehrleiternetze; Zus. z. Anm. A. 12118. Akkumulatoren-Fabrik Akt.-Ges., Berlin. 30. 1. 06.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 5. April 1906:

21f. R. 16484. Verfahren zur Herstellung wasser- und und luftbeständiger carbidhaltiger Kohleelektroden für elektrische Flammenbogen. 15. 5. 05.

Vom 9. April 1906:

12k. T. 9918. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen. 2. 1. 06.

Vom 23 April 1906:

12l. B. 37149. Verfahren zur Darstellung von Kalimagnesia oder Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium. 15. 2. 06.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Vom 17. April 1906:

21c. S. 19652. Verfahren zum Regeln elektrischer Ströme durch Flüssigkeitswiderstände. 27. 10. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 2. April 1906:

12i. 171088. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozess. Società Anonima Ing. L. Vogel per La Fabbricazione di Concimi Chemici, Mailand. 15. 1. 04.

12k. 170906. Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse. Erben des verstorbenen Dr. H. Gutknecht, Wiesenthal, Baden. 28. 1. 03.

12m. 171089. Verfahren zum Aufschliessen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten; Zus. z. Pat. 163814. Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg. 30. 3. 04.

12o. 171146. Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride. R. Sommer, Wien. 25. 5. 05.

12p. 170907. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10. 1. 05.

12p. 171147. Verfahren zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 16 7. 04.

12p. 171172. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23. 1. 04.

12q. 171024. Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren (bezw. deren Anhydriden). Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 5. 3. 04.

12q. 171028. Verfahren zur Darstellung von Indophenolsulfosäuren. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 1. 12. 04.

15b. 170908. Verfahren zur Herstellung von Bleimatrizen für die galvanoplastische Nachbildung von Hochdruckformen durch Abpressen des Originals in eine Bleifolie, die mit einer weichen Unterlage hinterlegt ist. H. Schimansky, Zoppot, Westpr. 29. 3. 05.

21b. 171090. Verfahren zur Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalls der positiven nach der negativen Polelektrode gemäss Patent 149730 bei regenerierbaren Primärelementen oder Sammlern; Zus. zum Patent 149730. L. Löwenstein, Aachen. 9. 8. 05.

21c. 170989. Widerstandsmaterial, bestehend in zerkleinertem Kohlenstoff. R. Hopfelt, Berlin. 19. 2. 05.

21g. 171051. Radiumpräparat. H. Lieber, New York. 21. 9. 04.

48a. 171034. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung eines rostschützenden Ueberzuges von Zinn oder Zink, besonders auf Eisen und Stahl. W. Phanhauser und F. Fischer, Berlin. 14. 2. 05,

48d. 171007. Vorrichtung, um Rohre aus Kupfer und Kupferlegierungen gegen die Einwirkung von Seewasser oder salzhaltigem Wasser überhaupt zu schützen; Zus. z. Pat. 157585. F. Uthemann, Danzig-Langfuhr. 29. 11. 04.

49f. 171071. Verfahren zum Löten von Aluminium und aluminiumreichen Legierungen. L. Fries, Zürich. 6. 10. 04.

Vom 9. April 1906:

12e. 171452. Verfahren zur Trennung von Gasgemischen, deren Bestandteile verschiedenes spez. Gewicht besitzen. Ch. Clamond, Paris. 10. 9. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 12. 9. 04 anerkannt).

12i. 171362. Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19. 8. 04.

12i. 171363. Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite; Zus. z. Pat. 171362. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23. 9. 04.

12i. 171364. Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, rotem Phosphor. F. Todtenhaupt, Dessau. 5. 6. 04.

12i. 171372. Verfahren zur Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 6. 6. 03.

12o. 171453. Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters. B. Bibus und R. Scheuble, Wien. 20. 4. 05.

12o. 171485. Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 1. 1. 05.

12p. 171292. Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4·6-dioxypyrimidin und dessen *C*-Alkylsubstitutionsprodukten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 10. 03.

12p. 171293. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31. 8. 04.

12p. 171294. Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren *C*-Alkylderivaten. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. C. Schering), Berlin. 3. 12. 04.

21f. 171309. Verfahren zur Herstellung kalt leitender, aus geschmolzenen Körpern bestehender elektrischer Glüh- und Heizkörper. O. Frölich, Berlin. 20. 1. 05.

40a. 171215. Verfahren zum Entschwefeln der rohen Blei-, Silber- und Golderze in der Birne. A. Savelsberg, Aachen. 14. 5. 02.

40a. 171467. Verfahren zum Auslaugen von Erzen und dergl., welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten. O. Unger, Eichenau b. Rosdzin-Schoppinitz, O.-S. 8. 3. 04.

48a. 171472. Vorrichtung zur elektrolytischen Reinigung metallischer Oberflächen, insbesondere von Metallstreifen. Th. A. Edison, Llewellyn Park, Orange, New-Jersey. 11. 12. 04.

Vom 17. April 1906.

1b. 171618. Verfahren und Vorrichtung zur nassmagnetischen Aufbereitung. G. G. Bring, Petersfors, Jernboas, Schweden. 12. 1. 05.

12g. 171623. Verfahren zur Darstellung endothermischer Verbindungen durch Erhitzung. R. Pawlikowski, Görlitz. 26. 5. 03.

12l. 171714. Verfahren zur Darstellung von weissem, reinem Salz. H. Tee, Liverpool, und H. H. Perkes, Surbiton, England. 1. 5. 04.

12n. 171716. Vorrichtung zur Oxydation von Metallen. L. Fink-Huguenot, Paris. 18. 8. 04.

12o. 171588. Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16. 8. 04.

40a. 171695. Elektrischer Ofen zur Gewinnung von Kupfer aus seinem Erz und zum Garmachen desselben. Compagnie du Réacteur Métallurgique, Paris. 5. 7. 03.

Vom 23. April 1906:

12i. 171991. Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2. 4. 05.

12o. 171787. Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren; Zus. z. Pat. 161882. Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M. 1. 12. 04.

12o. 171789. Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 16. 9. 05.

12o. 171835. Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsauren Salzen. Chemische Fabrik Güstrow, Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i. M. 25. 3. 05.

12o. 171900. Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 27. 5. 05.

12o. 171935. Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 22. 2. 05.

12p. 171836. Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblau, bezw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31. 1. 05.

12p. 171936. Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweissspaltungsprodukten; Zus. z. Pat. 170434. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 12. 10. 01.

12p. 171937. Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweissspaltungsprodukten; Zus. z. Pat. 170434. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 16. 11. 01.

12p. 171938. Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweissspaltungsprodukten; Zus. z. Pat. 170434. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 17. 11. 01.

12p. 171939. Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26. 3. 04.

12p. 171992. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. W. Traube, Berlin. 14. 7. 04.

12q. 171790. Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajakols, Kreosots und deren Derivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6. 5. 05.

BÜCHERSCHAU.

Ueber die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie. Antrittsvorlesung an der Universität Breslau. Von Dr. **O. Sackur.** 21 S. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 1 Mk.

Wir haben mehrfach in unserer Bücherschau auf Erscheinungen aufmerksam machen können, die sich mit der in jüngster Zeit so wichtig gewordenen Elektronentheorie befassen. Ein weiteres Schriftchen ist das vorliegende, das es sich zur besonderen Aufgabe macht, die Bedeutung der genannten Theorie für die Chemie klarzulegen. Der Verfasser ist in der letzten Zeit unter der Aegide Ramsays mit den einschlägigen Fragen selbst in engste Fühlung gekommen, und der Vortrag atmet daher die frische Luft der Londoner Schule, wo man anscheinend den fundamentalsten Problemen der chemischen Materie auf der Spur ist.

Die Auswahl des Gebotenen für diesen kurzen Ueberblick ist in jeder Beziehung geschickt und der Umfang so handlich, dass die Lektüre für jedermann ein Vergnügen sein wird. R. A.

Lehrbuch der Physik zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen. Von Prof. **H. A. Lorentz**-Leiden. Nach der vierten Auflage des holländischen Originals übersetzt von Siebert. I. Band. 482 S. mit 236 Abbildungen. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906. Preis geh. 8 Mk., geb. 9 Mk.

Eine Darstellung der elementaren Physik von einem so hervorragenden Theoretiker, wie der berühmte Verfasser genannt werden muss, verdient unter allen Umständen besonderes Interesse. Es ist im wesentlichen die Art der Darstellung und die Entwicklung der Gedanken, die ein solches Buch von anderen seiner Art unterscheidet. Unter Verzicht auf die geschichtliche und methodische Seite des Gegenstandes wird hier die Entwicklung der fundamentalen Gedankengänge in den Vordergrund gestellt.

Einen erheblichen Teil des Buches beansprucht die mathematische Einleitung, in der die Grundlagen der Infinitesimalrechnung gegeben werden. Auch hierin ist, wie bekannt, der Verfasser ein Meister.

Die acht physikalischen Kapitel sind: Bewegung und Kräfte; Arbeit und Energie; feste Körper von unveränderlicher Form; Gleichgewicht und Bewegung von Flüssigkeiten und Gasen; Eigenschaften der Gase; thermodynamische Betrachtungen; Eigenschaften fester Körper; Eigenschaften von Flüssigkeiten und Dämpfen.

Es ist kein Zweifel, dass das Buch, welches sich bereits in seiner Heimat, nach der Anzahl seiner Auflagen zu urteilen, grosse Beliebtheit erworben hat, auch in der deutschen physikalischen Literatur eine bevorzugte Stellung erringen wird. R. A.

Physical Chemistry for Electrical Engineers. Von Prof. Dr. **I. L. R. Morgan**-Columbia-University. VII und 230 S. Verlag von John Wiley & Sons, New York. 1906. Preis in Leinwand 1,50 Mk.

Dieses hübsche kleine Werkchen des bestbekannten amerikanischen Autors möge als Zeichen dessen hervorgehoben werden, wie hohen Ansehens sich in Amerika unsere Wissenschaft nicht nur als Selbstzweck, sondern auch als wichtiges Hilfsmittel für andere Wissensgebiete erfreut. Der praktischen Seite der Lehrkunst, die bei dieser dem Techniker gewidmeten Schrift naturgemäss von Wichtigkeit ist, wird durch ein besonderes Schlusskapitel „Aufgaben" Rechnung getragen, worauf hiermit besonders hingewiesen sei.

Dass der Inhalt des Buches in jeder Beziehung einwandsfrei ist, darauf braucht nicht erst hingewiesen zu werden. R. A.

Les fours électriques et leur applications industrielles. Par **Jean Escard.** Mit einer Vorrede von Henri Moissan. 34 Bogen. Verlag von Dunod, Paris. 1905.

Der Leser findet in diesem Buche eine vortreffliche Sammlung des wissenschaftlichen und technischen Materials, welches die französische Literatur über den im Titel genannten Gegenstand hervorgebracht hat. Was das Verhältnis des Buches zu der technischen Praxis anlangt, so hat Herr Moissan in seiner Vorrede darüber zutreffend bemerkt: Vielleicht sind die Apparate, welche brauchbare Resultate liefern, von papiernen Vorschlägen nicht genügend geschieden; aber bei einer in beständigem Fortschritt und Wandel begriffenen Industrie mag es schwer sein, eine bessere Darstellung zu liefern. F. Haber.

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie für 1904. Unter Mitwirkung der Herren Askenasy-Nürnberg, Elbs-Giessen, Harms-Würzburg, Hess-Lechbruck, Ley-Leipzig, Meyer-Breslau, Mugdan-Nürnberg, Sackur-Breslau herausgegeben von Dr. **Heinrich Danneel.** XI. Jahrgang. XIII und 937 S. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 28 Mk.

Mit gewohnter Vollständigkeit ist in dem vorliegenden Bande des getreuen Begleiters unserer Zeitschrift über die Fortschritte des Jahres 1904 berichtet worden. Der Band enthält, wie das Vorwort schätzt, nicht weniger als 3500 Besprechungen, und seine Stattlichkeit legt davon Zeugnis ab, dass das tätige Interesse der Chemikerwelt an dem Weiterbau der physikalischen Chemie unverändert vorhält.

Wenn es erlaubt ist, nach dem Umfang dieser Jahrbücher zu urteilen, so ist die Produktion, die bisher im rapiden Steigen begriffen war, nunmehr annähernd stationär geworden. Der Wert solcher Jahrbücher liegt bekanntlich vor allem in der kritischen und zusammenhängenden Durcharbeitung der einzelnen Wissensgebiete, und der Umstand, dass eine solche Arbeit immer eine gewisse Zeit hinter der Produktion nachgeht, ermöglicht es der Kritik, die Entwicklung der Wissenschaft in gewissem Grade zu berücksichtigen und sich dadurch ein sichereres Fundament zu geben. Die Mitarbeiter des Bandes sind die alten geblieben, wenn auch die Verteilung des Stoffes etwas verändert wurde.

Die Unmöglichkeit, in dem referierenden Teile unserer Zeitschrift das Gesamtgebiet der angewandten physikalischen Chemie vollständig zu berücksichtigen, wird auch für unsere Leser den Besitz dieses vollständigen Jahrbuches ebenso wünschenswert und willkommen machen, wie er überhaupt jedem sein dürfte, der sich für unsere Wissenschaft interessiert.

Die gute Meinung über die Art der Darstellung und die sonstigen Vorzüge des Jahrbuches, die der Berichterstatter über den vorigen Jahrgang aussprechen konnte (**11**, 100), gilt auch unverändert dem neuen Jahrgange. R. A.

Höhere Mathematik für Studierende der Chemie und Physik und verwandter Wissensgebiete. Von **J. W. Mellor.** In freier Bearbeitung der zweiten englischen Auflage herausgegeben von Dr. **Alfred Wogrinz** und Dr. **Arthur Szarvassi.** 413 S., mit 109 Figuren. Verlag von J. Springer, Berlin. 1906. Preis geh. 8 Mk.

Es ist nicht eine Uebersetzung, sondern eine völlige Neubearbeitung des englischen Originals. Die leitenden Gedanken und der Aufbau sind geblieben, doch sind die Beispiele vielfach neu gewählt und die von Mellor eingefügten physikochemischen Theorieen stark gekürzt. Im allgemeinen können wir auf die Besprechung des englischen Buches (Z. f. Elektroch. **11**, 886) verweisen. Das Buch ist ausführlicher als die bekannte Mathematik von Nernst und Schönflies, es geht mehr auf die mathematischen Einzelheiten ein, und die Auswahl ist eine weniger enge, so dass es eher ein Lehrbuch der reinen Mathematik als eine Einführung in die Mathematik für Naturwissenschaftler genannt werden kann. Für den Chemiker hat es durch das Ausmerzen der physikochemischen Aufgaben entschieden an Brauchbarkeit gegenüber dem englischen Original verloren, was aber nicht hindert, dass es zum Studium der Mathematik für den Chemiker durchaus geeignet ist und empfohlen werden kann. Als Mangel wird man die Unmöglichkeit empfinden, ohne genaue Kenntnis des ganzen Buches die chemischen Beispiele aufzufinden, falls man sich schnell einmal über Vergessenes wieder orientieren möchte. Ausser der Gleichung von van der Waals findet man im Inhaltsverzeichnis kein chemisches oder physikalisches Beispiel, und ein Sachregister ist vergessen worden. Nützlich ist die Formel- und Tabellensammlung am Schlusse des Buches.

H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen: Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven. Von Prof. Dr. E. Orlich. 71 Bilder und 117 S. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 3,50 Mk., geb. 4 Mk.

Analyse des métaux par électrolyse, métaux industriels, alliages, minerais, produits d'usines. Von A. Hollard und L. Bertiaux. 182 S. Verlag von Dunod & Pinat, Paris. 1906. Preis broschiert 6 Fr., kartonniert 7 Fr.

Grundriss einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik, zugleich Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie. Von R. Ehrenfeld. 314 S. Verlag von Winter, Heidelberg. 1906. Preis geh. 8 Mk.

Zentralblatt für Eisenhüttenwesen. Verlag der Berliner Unions-Verlagsgesellschaft. 1906.

Fortschritte der Elektrotechnik. 19. Jahrgang. II. Heft. Herausgegeben von Dr. K. Strecker. Verlag von J. Springer, Berlin. 1906.

Ueber die Konstitution des Aethers und der Elektronen und den Mechanismus der elektromagnetischen Vorgänge. Von C. Beckenhaupt. 89 S. Verlag von Winter, Heidelberg. 1906. Preis geh. 2,40 Mk.

Die Tetraëder-Theorie im Leben, in der Evolution und im Aufbau der Materie. Von C. Beckenhaupt. 91 S. Verlag von Winter, Heidelberg. 1906. Preis 2,80 Mk.

Bericht der internationalen Analysen-Kommission an den VI. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906. Von Prof. Dr. S. Lunge. Verlag von Zürcher & Furrer, Zürich.

Zollhandbuch für die elektrotechnische Industrie. I. Band: Europa. Von Dr. R. Bürner. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig. 1906. Preis des I. Bandes 8 Mk.

Physical Chemistry for Electrical Engineers. Von Livingston R. Morgan. 230 S. Verlag von Wiley & Sons, New York. Preis geb. 1,50 Doll.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Kriegsakademie). Dem Honorarlehrer und Leiter des Unterrichts in der Chemie Dr. Maass ist das Prädikat Professor beigelegt worden.

Boston. Der Mathematiker Professor James S. Pierce starb im Alter von 71 Jahren.

Göttingen. Auf Antrag der philosophischen Fakultät ist der ganze fällige Betrag der Valbruch-Stiftung (12000 Mk.) an Prof. Dr. Ossian Aschan wegen seines kürzlich erschienenen Werkes über die Chemie der alicyklischen Verbindungen sowie in Anerkennung seiner experimentellen Arbeiten verliehen worden.

Hamburg. Zu der Notiz auf S. 336, betreffend die Hamburger Universität, wird uns aus Hamburg geschrieben: „Die Nachricht von der Gründung einer Universität in Hamburg ist verfrüht; die von Privaten gezeichneten Gelder, über deren Betrag übrigens bisher nichts Authentisches bekannt geworden ist, werden vorläufig zur Förderung wissenschaftlicher Bestrebungen jeglicher Art in Hamburg verwendet werden."

Lausanne. Der Professor für industrielle Chemie G. Brélaz starb im Alter von 75 Jahren.

Leipzig. Privatdozent Dr. K. Beck (Chemie) wurde als Hilfsarbeiter im Kaiserl. Gesundheitsamt in Berlin angestellt.

Mailand. Dr. G. Bruni wurde zum a. o. Professor der allgemeinen und anorganischen Chemie ernannt.

Pavia. Professor T. Brugnatelli (allgemeine Chemie) starb im Alter von 84 Jahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1906.

Unter Hinweis auf die Veröffentlichungen über die Hauptversammlung in Heft 5, S. 96, Heft 9, S. 172, Heft 14, S. 280 und Heft 15, S. 316 wird mitgeteilt, dass noch folgende Vorträge angemeldet sind:

Professor Dutoit-Lausanne: Ueber molekulare Leitfähigkeit, Betrag und Gesetze der Dissociation organischer und unorganischer Lösungsmittel.

Professor Jäger-Charlottenburg: Kalorimetrische Messungen mittels des Platinthermometers.

Privatdozent C. Schall-Leipzig: Ueber den Unterschied der Wärmegrade gleich zäher Lösungen.

Dr. Timmermanns-Brüssel: Ueber kritische Lösungstemperaturen von ternären Gemengen.

Privatdozent M. Trautz-Freiburg: Beitrag zur Dynamik lumineszenter und lichtempfindlicher Systeme.

Privatdozent E. Bose-Göttingen: Thema vorbehalten.

Dr. H. Schade-Leipzig: Ueber die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme.

Dr. F. Oettel-Radebeul: Vorführung abnormer Bromkaliumkristalle in Form schraubenförmig gedrehter Säulen.

Ausserdem ist berichtigend zu bemerken, dass der Titel des Vortrages Nr. 19, Franz Fischer-Berlin, lautet: Ueber Bildungsweisen des Ozons, und dass die Teilnehmerkarte ausser für die genannten Essen auch für die Fahrt am 23. Mai nach Wehlen, bezw. Rathen (Bastei) berechtigt.

Von dem Verband Deutscher Elektrotechniker sind wir zu dessen Hauptversammlung eingeladen, die in den Tagen vom 24. bis 27. Mai, also unmittelbar an unsere Hauptversammlung anschliessend, in Stuttgart stattfinden soll. Die Begrüssungsfeier findet am 24. Mai statt. Am 25. und 26. Mai vormittags sind Verhandlungen und Vorträge, am 25. Mai nachmittags technische Ausflüge, am 26. Mai nachmittags ein Ausflug mit Damen nach Marbach und am 27. Mai Ausflug auf den Lichtenstein.

Das endgültige Programm kann von der Geschäftsstelle des Verbandes, Berlin N. 24, Monbijouplatz 3, bezogen werden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 18. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1060. Fink, Colin G., Leipzig, Linnéstrasse 2; durch M. Bodenstein.

„ 1061. Margulies & Co., B., Wien IV/1, Technikerstrasse 5; durch F. Haber.

Nr. 1062. Diethelm, B., Dipl. Chemiker, Dresden, Christian-Str. 23, II; durch F. Foerster.

„ 1063. Fischer, Arthur, Ingenieur, Assistent am anorganischen und elektrochemischen Institut, Aachen; durch A. Classen.

„ 1064. Moscicki, Ignaz, Ingenieur, Freiburg (Schweiz), Physikalisches Institut der Universität; durch J. v. Kowalski.

Adressenänderungen.

Nr. 938. Roth, jetzt: Professor.

„ 988. Fuchs, jetzt: Dr., Usines de Villers St. Sépulcre par Hermes (Oise).

„ 1086. Marck, jetzt: Heidelberg-Neuenheim, Blumenthalstrasse 3.

Gestorben.

Nr. 729. Meyerhoffer.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 11. Mai 1906. Nr. 19. (S. 349—364.)

ZUR PHYSIKALISCHEN CHEMIE DES OXYHÄMOGLOBINS. DAS ALKALIBINDUNGSVERMÖGEN DES BLUTFARBSTOFFES.

Von Dr. *E. Abel* und Dr. *O. von Fürth.*

Die vorliegende Untersuchung wurde in Angriff genommen, um Oxyhämoglobin und dessen Reduktionsprodukt, das Hämoglobin, in ihren Eigenschaften als Oxydations-, bezw. Reduktionsmittel von elektrochemischen Gesichtspunkten aus zu studieren. Ein solcher Versuch schien uns sowohl von physikalisch-chemischem als von physiologischem Interesse.

Das Oxyhämoglobin, dem bekanntlich die Aufgabe zufällt, den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf die Gewebe zu übertragen, nimmt unter den mit Sauerstoff regenerierbaren Oxydationsmitteln insofern eine gewisse Sonderstellung ein, als das Gleichgewicht zwischen ihm und seinen beiden Komponenten alle drei Bestandteile in praktisch zugänglichen, nicht allzu kleinen Konzentrationen enthält[1]). Systeme mit derartiger Gleichgewichtslage sind solchen Oxydationsmitteln, die gleichen Sauerstoffdruck, aber bei extremen Gleichgewichtsverhältnissen aufweisen, ersichtlicherweise dadurch überlegen, dass deren freie Oxydationsenergie bei fortschreitender Reaktion trotz der unter Sauerstoffabgabe erfolgenden Gleichgewichtsverschiebung nicht wesentlich abnimmt. Hieraus folgt, dass überall dort, wo der Luftsauerstoff nicht direkt seine Oxydationswirkung ausübt, sondern sich zu diesem Zwecke eines Zwischenkörpers bedient, welcher in periodischer Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff als Sauerstoffüberträger wirkt, der auf diese Weise gebundene Sauerstoff bei fortschreitender Oxydation um so weniger an seiner ursprünglichen Oxydationsenergie einbüssen wird[2]), je grösser und je benachbarter (ceteris paribus) die Konzentrationen der beiden Oxydationsstufen des Ueberträgers bei ihrem Gleichgewicht mit Atmosphärensauerstoff sind. Bei gegebenem Gesamtgehalt des Zwischenkörpers kommt also die Sauerstoffübertragung der direkten Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre dann energetisch am nächsten, wenn das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen im Gleichgewichte nahe gleich 1 ist. Es liegt dann mit anderen Worten das Reduktionspotential der sich bei der oxydativen Wirkung bildenden Reduktionsstufe dauernd nur wenig unterhalb des Luftsauerstoffpotentials.

Von diesem Gesichtspunkte macht es schon die Oekonomie im Haushalte der Natur von vornherein wahrscheinlich, dass der Sauerstoffvermittler im Blute, das Hämoglobin, sich durch Luftsauerstoff nicht etwa geradezu quantitativ zu seinem Oxydationsprodukte, dem Oxyhämoglobin, zu oxydieren vermag, da in diesem Falle die Verbrennungsprozesse im Organismus unter einem vom Oxydationsdrucke des Atmosphärensauerstoffes sehr erheblich abweichenden, ausserordentlich verminderten Sauerstoffdrucke vor sich gehen würden, sondern dass Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Luft noch bei nachweisbarer Konzentration des ersteren im stabilen Gleichgewichte stehen.

Das Gleichgewicht

Hämoglobin + Sauerstoff ⇄ Oxyhämoglobin

ist namentlich von Hüfner[1]) und seinen Schülern in einer Reihe sehr sorgfältiger und experimentell schwieriger Arbeiten eingehend studiert worden, und in der Tat fand er bei seiner letzt ausgeführten Untersuchung, dass bei dem Normaldrucke des Sauerstoffs = 159,3 mm bereits mehr als 5 % des Oxyhämoglobins dissociiert sein müssen, entsprechend der von ihm für Körpertemperatur (37,4° C.) festgestellten Gleichgewichtskonstante

$$\frac{C_{\text{Oxyhämoglobin}}}{C_{\text{Hämoglobin}} \cdot p_{O_2}} = 0{,}11\ ^{2)}.$$

1) Unter den anorganischen Oxydationsmitteln wurde ein Oxydationsgleichgewicht mit ähnlichen Merkmalen jüngst von Spencer und Abegg (Z. f. anorg. Chemie **44**, 379 [1905]) im System Thalli-Thallonitrat-Sauerstoff aufgefunden; im Gleichgewicht ist hier das Reduktionsprodukt vorherrschend.

2) Dieser Unterschied zwischen Oxydation durch freien und gebundenen Sauerstoff rührt natürlich nur daher, dass im ersten Fall der Sauerstoff aus einem Reservoir konstanter, im zweiten Fall aus einem Reservoir stetig abnehmender Sauerstoffkonzentration geschöpft wird.

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 94 (1882); **12**, 568 (1888); **13**, 285 (1889); Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1890, 1; insbesondere ebenda 1901, Suppl. S. 187.

2) Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, also des Sauerstoffdruckes von der Temperatur, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt, da jene Versuche Hüfners, die sich auf das Temperaturintervall zwischen 25 und 35° und dann weiterhin auf 40° beziehen, und die eine bedeutende Abnahme des Sauerstoffdruckes mit abnehmender Temperatur feststellten, nicht wirkliche Gleichgewichtszustände betrafen, wie aus eigenen späteren Messungen Hüfners (l. c.) hervorgeht. Die Wärmetönung der Reaktion Oxyhämoglobin = Hämoglobin + O_2 würde nach bekannten Prinzipien darüber Aufschluss geben. — Bemerkt sei, dass für den, physiologisch allerdings belanglosen, Zerfall der festen Oxyhämoglobinkristalle in festes Hämoglobin und O_2 sich

Die Aussicht, das Gleichgewicht zwischen Oxyhämoglobin und Sauerstoff auf eine vom manometrischen Wege völlig unabhängige Weise bestimmen zu können und die hierdurch gegebene, nicht eben häufige Möglichkeit, die nach der Nernstschen Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten wirksamen Beladungen gewissermaassen sowohl elektromotorisch als manometrisch messen zu können, schien den Versuch der Bestimmung des Oxydationspotentials von Oxyhämoglobin zu rechtfertigen. Da nach allgemeiner Ansicht ein Mol Hämoglobin ein Mol O_2 addiert, so lautet das Oxydationspotential:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{4} \ln \frac{C_{\text{Oxyhämoglobin}} [H^{\cdot}]^4}{C_{\text{Hämoglobin}}},$$

wobei sich π_0 nach der Hüfnerschen Konstante ($p_{O_2} = 9$ mm) um $\frac{RT}{4} \ln \frac{760}{9} = 0{,}0295$ Volt niedriger als das normale Sauerstoffpotential ergeben müsste. Da das Potential nur bei bekannter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration wohl definiert ist, so war als Vorarbeit für dessen Messung das Verhalten des Blutfarbstoffes zu Alkali des näheren zu prüfen. Wohl schien uns nach mancherlei Analogieschlüssen ein saurer Elektrolyt für die elektromotorische Wirksamkeit der zu untersuchenden Reaktion vorteilhafter zu sein, als ein alkalischer, doch mussten wir uns bei der weit grösseren Unbeständigkeit des Hämoglobins gegenüber Säure als gegenüber Alkali für alkalische Lösungen entscheiden. In vorliegender Notiz möchten wir über das Verhalten des Blutfarbstoffes zu Alkali, das auch im Hinblick auf die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Blutfarbstoff und der wesentlich als Karbonatlösung zu betrachtenden Blutflüssigkeit von Interesse ist, kurz berichten.

1. Als Ausgangsmaterial für die Oxyhämoglobindarstellung diente Pferdeblut, da hier die Kristallisation am leichtesten von statten geht. Die Darstellung selbst erfolgte nach der Methode von Hoppe-Seyler[1]). Frisches, defibriniertes Pferdeblut wurde in hohen Standgefässen absitzen gelassen, der Blutkörperchenbrei nach Entfernung des Serums mit wenig Aether versetzt, geschüttelt, das auf diese Weise lackfarben gemachte Blut mit einem Viertel seines Volumens Alkohol[2]) gemischt und durch 24 Stunden, falls nötig auch länger, in einer Kältemischung bei etwa — 10° gehalten, um eine Kristallisation des Oxyhämoglobins zu erzielen. Recht zeitraubend gestaltet sich bei der grossen Neigung der Kristalle, zusammenzubacken und die Filter zu verstopfen, die Abtrennung des Kristallbreies von der Mutterlauge, welch letztere wegen ihres Gehaltes an anderweitigen Eiweissstoffen möglichst vollständig entfernt werden musste. Gut bewährte sich ein Filter aus sechs- bis achtfacher Lage Gaze. Der nötigenfalls abzentrifugierte Kristallbrei wurde in der Kälte abgenutscht und mit kleinen Portionen eiskalten Wassers wiederholt gewaschen, bis der Alkoholgeruch nahezu völlig verschwunden war. Häufig wurden die so erhaltenen Kristalle nochmals in lauem Wasser gelöst, in ähnlicher Weise wie angegeben umkristallisiert, und nur die zweite Kristallisation verwendet. Bei der auch in kaltem Wasser nicht eben geringen Löslichkeit des Oxyhämoglobins ist allerdings die Ausbeute bei dieser Reindarstellung, auf die stets besondere Sorgfalt verwendet wurde, keine sehr befriedigende. Wegen der Gefahr einer Zersetzung des Oxyhämoglobins bei längerem Liegen wurde die Herstellung nur in kleinen Portionen fallweise vorgenommen und die Kristallmasse, soweit als nötig, unter Wasser, eventuell mit einigen Tropfen Toluol versetzt, aufbewahrt. Selbstverständlich wurde jedes Präparat auf seine Kristallisation mikroskopisch geprüft. Zur Her-

---

die Wärmetönung nach Vorzeichen und ungefähr auch nach ihrer Grösse ohne Zuhilfenahme neuer experimenteller Daten aus der Gleichgewichtskonstanten bei 37,4° und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Hämoglobin löslicher ist als Oxyhämoglobin, berechnen liesse, sofern wir die von Nernst (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen, 1906, 1) jüngst entwickelten Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und thermischen Messungen auf das hier betrachtete System anwenden. Nernst findet für die „chemische Konstante" des Sauerstoffes 2,8; für die Dissociation fester Stoffe in Sauerstoff und feste Dissociationsprodukte ergibt sich angenähert die Gleichung:

$$\log p = -\frac{Q}{4{,}571\, T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8,$$

wo Q in unserem Falle die bei der Oxydation von festem Hämoglobin zu festem Oxyhämoglobin entwickelte Wärme bedeutet. Ist m das Löslichkeitsverhältnis von Hämoglobin zu Oxyhämoglobin (also $m > 1$), so berechnet sich für den Sauerstoffdruck einer gleichzeitig an beiden Stoffen gesättigten Lösung bei $T = 273 + 37^0$ $p = \frac{1}{0{,}11 \cdot 760 \cdot m}$ Atm. und hiernach $Q = 12\,900 + 1420 \log m$; mithin findet die Dissociation des festen Oxyhämoglobins unter Wärmeabsorption statt, der Dissociationsdruck nimmt also, wie ja auch zu erwarten steht, mit steigender Temperatur zu. Da das zweite Glied gegenüber dem ersten immerhin nur eine Korrektionsgrösse bedeutet, so können wir die Dissociationswärme pro Mol Oxyhämoglobin (16 600 g) zu rund 14 000 cal., pro 1 g also zu rund 0,8 bis 0,9 cal schätzen. (E. A.)

---

1) Vergl. Hoppe-Seyler-Thierfelders Handbuch der physiol.-chem. Analyse, S. 348.

2) Zur Bestimmung des Sauerstoffdruckes muss, wie Hüfner (l. c.) gezeigt hat, das Oxyhämoglobin aus alkoholfreier Lösung gewonnen werden, indem auf noch nicht aufgeklärte Weise bei aus alkoholischer Lösung herauskristallisiertem Oxyhämoglobin sich der Sauerstoffpartialdruck trotz unveränderter sonstiger Eigenschaften der Kristalle als bei weitem zu gering herausstellte. Bei der Untersuchung des Verhaltens zu Alkali glaubten wir indessen von der gewöhnlichen, relativ einfacheren Darstellungsweise nicht abweichen zu müssen.

Tabelle 1.

15 ccm 3,15 prozentige Oxyhämoglobinlösung.

Zusatz	Färbung	Ursprüngliche Normalität		$[H^{\cdot}]$	$[OH']$
		HCl	$NaOH$		
3 ccm 0,1 n. HCl	tiefbraun	0,017	—	Messung sehr schwankend	—
2 „ 0,1 n. HCl	deutlich braun	0,012	—	Desgl.	—
1 „ 0,1 n. HCl	rot	0,0062	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$	—
0,5 „ 0,1 n. HCl	rot	0,0033	—	$1,4 \cdot 10^{-7}$	—
	durch H_2 in Hämoglobin überführbar				
0,5 ccm 0,1 n. $NaOH$	Desgl.	—	0,0033	—	$0,12 \cdot 10^{-7}$
1 „ 0,1 n. $NaOH$	„	—	0,0062	—	$1,3 \cdot 10^{-7}$
3 „ 0,1 n. $NaOH$	„	—	0,017	—	—
0,5 ccm 1 n. $NaOH$	„	—	0,033	—	$4,8 \cdot 10^{-4}$
0,8 „ 1 n. $NaOH$	braun	—	0,051	—	$7,6 \cdot 10^{-3}$
	durch H_2 nicht in Hämoglobin überführbar				
1 „ 1 n. $NaOH$	tiefbraun	—	0,062	—	—

stellung konzentrierter Lösungen empfiehlt es sich, falls angängig, die Kristalle in ganz schwach alkalischem Wasser zu lösen, da hierdurch die Löslichkeit erhöht und die Auflösung sehr beschleunigt wird. Wo erforderlich, ist dieser ursprüngliche Alkalizusatz bei den nachfolgenden Daten mit in Anrechnung gebracht. Die Gehaltsbestimmung geschah durch Wägung der Trockensubstanz, bezw. spektrophotometrisch mittels des Glanschen Apparates.

2. Die Beständigkeitsgrenze des Oxyhämoglobins gegen Alkali lässt sich annähernd titrimetrisch bestimmen, indem man bei Zusatz stetig zunehmender Mengen $NaOH$ zu gleichen Volumina gleich konzentrierter Oxyhämoglobinlösungen alsbald zu einem Punkte gelangt, wo die hellrote Farbe des Oxyhämoglobins in eine braune Färbung umschlägt, ein sicheres Kennzeichen bereits stattgehabter Zersetzung. Dieser Farbenumschlag, der bei wenig überschüssiger Lauge erst nach einigen Minuten auftritt, ist auch bei tagelangem Stehen unverändert deutlich und speziell beim Vergleich mit einer Skala von Standardlösungen, besonders beim Schütteln an der Färbung des Schaumes, gut zu erkennen. Zum Ueberfluss kann eine Kontrolle auch dadurch erfolgen, dass sich unzersetzte Oxyhämoglobinlösungen durch Einleiten von Wasserstoffgas in Hämoglobin verwandeln lassen (Farbenumschlag von hellrot in dunkelrot, Rückverwandlung beim Schütteln mit Luft). In der obenstehenden Tabelle 1 sind die Beobachtungen zusammengefasst.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass Oxyhämoglobin gegenüber HCl in der Tat labiler ist als gegenüber $NaOH$, indem es unter vergleichbaren Verhältnissen eine etwa viermal stärkere Konzentration an Alkali als an Säure verträgt. Die Beständigkeitsgrenze gegenüber Alkali liegt unter obigen Versuchsbedingungen zwischen 0,033 und 0,05, also bei rund 0,04 n. $NaOH$; sie steht in gutem Einklange mit einer weiteren Bestimmung an einer 7,37 prozentigen Oxyhämoglobinlösung, die, an $NaOH$ 0,056 n. gemacht ($[OH'] = 1,9 \cdot 10^{-3}$), völlig zersetzt war. In Kolumne 5, bezw. 6 ist die $H^{\cdot}$-, bezw. OH'-Ionenkonzentration angegeben, die sich nach der Nernstschen Formel aus dem Potential einer passend angeordneten Wasserstoffelektrode berechnet. Wir erkennen, das die tatsächliche $H^{\cdot}$- bezw. OH'-Konzentration durchweg viel geringer ist, als nach dem Zusatz zu erwarten stünde, und dass unter Heranziehung des letztgenannten Versuches die kritische OH'-Konzentration, bei dem eben noch das Oxyhämoglobin intakt bleibt, zwischen 5 und $19 \cdot 10^{-4}$, also etwa bei $OH' = 10^{-3}$ liegt. Nach der Säureseite liessen sich die Messungen offenbar wegen fortschreitender Zersetzung in Acidhämoglobin und dann weiterhin in Hämatin und Globin nicht weit genug verfolgen. Doch liegt, wenn wir aus den angeführten Versuchen einen Schluss ziehen dürfen, die Grenze jedenfalls nicht viel über $H^{\cdot} = 10^{-4}$. Zugleich erkennt man, dass die OH'-Konzentration unter vergleichbaren Umständen langsamer zunimmt als die $H^{\cdot}$-Konzentration, dass also die OH'-Ionen vom in Rede stehenden Bluteiweiss stärker gebunden werden als die $H^{\cdot}$-Ionen. Dass insbesondere Oxyhämoglobin sauere Eigenschaften besitzt, wurde schon von Kühne[1]) und Preyer[2]) betont. In quantitativer Beziehung lagen Versuche noch nicht vor.

3. Zur Ermittlung des, wie ersichtlich, beträchtlichen Alkalibindungsvermögens[3]) des Blutfarbstoffes bedienten wir uns der elektromotorischen Messung der OH'-Konzentration, also derselben Methode, die St. Bugarszky und L. Liebermann[4]) für einzelne eiweissartige

1) Virchows Arch. **34**, 423 (1865).

2) Zentralbl. f. mediz. Wissenschaft. 1867, Nr. 18; Pflügers Arch. **1**, 395 (1868); vergl. auch Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper, 1904, 234.

3) Bezüglich der Literatur über das Alkali-, bezw. Säurebindungsvermögen der Eiweisskörper im allgemeinen sei hier insbesondere verwiesen auf die Arbeiten von Sjöquist, Skandin. Arch. f. Physiol. **5**, 277 (1894) und **6**, 255 (1895); Zeitschr. f. klin. Med. **32**, 451 (1896); Cohnheim, Zeitschr. f. Biol. **33**, 489 (1896); Cohnheim und Krieger, ib. **40**, 95 (1900); W. Erb, ib. **41**, 309 (1901); Spiro und Pemsel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 233 (1898); von Rhorer, Pflügers Arch. **90**, 368 (1902); Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 193 (1899).

4) Pflügers Arch. **72**, 51 (1898); vergl. auch die jüngst erschienene Arbeit von J. O. W. Barratt, Ad-

Körper, wie Albumin, Albumose und Pepsin, zuerst zur Anwendung gebracht haben. Auf kristallisierte, also wohl definierte Eiweissstoffe haben diese Forscher ihre Untersuchungen nicht ausgedehnt. Wohl erfordert die logarithmische Funktion in der Nernstschen Formel hier, wo es sich um Konzentrationsdifferenzen handelt, zur Beibringung verlässlicher und reproduzierbarer Zahlen ein höheres Maass an relativer Genauigkeit, als dies etwa auf den anderen der hier möglichen Bestimmungswegen der Fall wäre. Nichtsdestoweniger glaubten wir die Potentialbestimmungsmethode beibehalten zu sollen, zumal sie vor der Gefrierpunktsmethode den Vorzug hat, ein spezifisches Reagens auf OH'-Ionen zu sein; bei der Unmöglichkeit, die in Betracht kommenden Eiweissstoffe völlig aschen- und verunreinigungsfrei herzustellen, ferner auch bei der Schwierigkeit der vollkommenen Entfernung anhaftenden Alkohols schien uns dieser Vorzug sehr ins Gewicht zu fallen. Insbesondere aber suchten wir bei dem grossen Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit des Oxyhämoglobins die Versuchstemperatur nicht zu niedrig zu wählen, zumal dann auch eine Extrapolation vom Gefrierpunkt auf Zimmer- oder gar Körpertemperatur zu unsicher ist. Auf die Bedenken gegen die Leitfähigkeits- und Verseifungsmethode in diesem Falle weisen schon Bugarszky und Liebermann[1]) hin.

Die Versuchsanordnung war die gewöhnliche. Die Messung der EMK geschah nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit einem D'Arsonvalschen Galvanometer von 425 Ohm Widerstand und einer Empfindlichkeit bis zu 10^{-8} Amp. als Nullinstrument. Als Vergleichselement diente ein Akkumulator, dessen EMK vor und nach jeder Messung mit einem Westonelement bestimmt wurde. Letzteres war gegen ein Clarkelement der Reichsanstalt geeicht und wurde wiederholt mit einem zweiten, gleichfalls geeichten Westonelement verglichen. Seine EMK ergab sich unverändert zu 1,0186 Volt (20° C.). Als Messbrücke diente ein gespannter Platindraht von 1 m Länge, der durch einen Nebenschluss auf genau 10 Ohm Widerstand gebracht worden war, und dem mittels eines Siemensschen Stöpselrheostaten (bei passend angeordneter, möglichst widerstandsfreier Schaltung) entsprechende „Verlängerungen“ zur Erhöhung der Genauigkeit vorgeschaltet werden konnten. Um das Ueberschäumen der beim Einleiten von Wasserstoff heftig schäumenden Hämoglobinlösung zu vermeiden, wurde das Elektrodengefäss in der Mitte zu einer etwa 100 ccm fassenden Kugel erweitert. Ein mit einem Dreiweghahn versehenes, enges Verbindungsrohr führte zu dem Zwischengefäss, das mit 1 n. KCl gefüllt war; nach unten war das Elektrodengefäss mit einem Glashahn, nach oben mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen das Zuleitungsrohr zur platinierten Platinelektrode, das Ausflussrohr einer Bürette und erforderlichen Falls ein Tropftrichter hindurchgeführt war, um während des Versuches Aether[1]) zutropfen lassen zu können. Die Glashähne ermöglichten die Leerung, die Bürette die Füllung des Gefässes, bezw. das Nachfliessenlassen von Alkali oder Farbstofflösung, ohne Beeinträchtigung der Wasserstoffatmosphäre und ohne die Verbindung zur Normalelektrode lösen zu müssen. Als solche diente die 1 n. Kalomelelektrode, die fallweise gegen eine zweite gleichartige verglichen wurde. Der Wasserstoff wurde auf gewöhnliche Weise entwickelt und gereinigt. Die Versuchstemperatur war durchschnittlich 20° C.

Da Oxyhämoglobin unter Einwirkung eines dauernden, starken Wasserstoffstromes in Hämoglobin übergeht, so wurde auch dort, wo Oxyhämoglobin Ausgangslösung war, schliesslich doch das Bindungsvermögen von reduziertem Hämoglobin gemessen. Hierbei beschränkten wir uns jedoch nicht auf das nach obigen Resultaten eng begrenzte Intervall der Beständigkeit des Hämoglobins gegen Alkali, sondern dehnten die Messungen, da wir insbesondere auch das Sättigungsvermögen des Blutfarbstoffs für Alkali festlegen wollten, auch auf höhere Konzentrationen aus. Wir durften dies um so eher tun, als die nachstehend mitgeteilten Kurven auch in der Zersetzungsgegend keine merkbare Unstetigkeit aufweisen und der Kurvenverlauf (bis auf offenbare Versuchsfehler) der gleiche ist, ob nun Alkali oder Hämoglobin von Anfang an im Ueberschusse ist.

In den folgenden Tabellen 2 bis 7 enthält die erste Kolumne die Anzahl Kubikcentimeter der jeweils zugesetzten Hämoglobinlösung, bezw. Natronlauge, die zweite Kolumne die im ganzen vorhandene Menge Alkali in Prozenten des anwesenden Hämoglobins, die dritte die gegen die 1 n. Kalomelelektrode gemessene EMK, die vierte die hieraus sich ergebende OH'-Konzentration. Die Ermittlung des Flüssigkeitspotentials geschah derart, dass für praktisch alkalische Lösungen

dition von Säuren und Alkalien durch lebendes Protoplasma; Zeitschr. f. allg. Physiol. 5, 10 (1905).

1) l. c.

1) Höber (Pflügers Arch. 99, 572 [1903]) verwendet zu gleichem Zwecke gelegentlich Alkaleszenzbestimmungen im Blute Olivenöl, wodurch jedoch eine unliebsame Verunreinigung der Elektrode und des Elektrodengefässes unvermeidlich ist. Einige Tropfen Aether und auch selbst Aetherdampf unterdrücken das Schäumen augenblicklich; da indessen der Aetherzusatz auf das Potential einen, wenn auch nur geringfügigen Einfluss zu haben schien, so haben wir in der Folge auf die Hinzufügung eines schaumhemmenden Mittels ganz verzichtet.

zunächst bei schätzungsweiser Beurteilung des noch vorhandenen Alkalis und Berechnung des Flüssigkeitspotentials nach der Nernst-Planckschen Formel vorerst das Elektrodenpotential näherungsweise ermittelt und dann durch nochmalige Berechnung des Flüssigkeitspotentials auf

Tabelle 2.

10 ccm etwa 0,004 n. $NaOH + a$ ccm Hämoglobinlösung, 1,55prozentig.

a	$\frac{NaOH \cdot 100}{\text{Hämoglobin}}$	E	$[OH']$	Ueberschüssige $NaOH$ in Milligramm	Gebundene $NaOH$	
					pro zugesetztes Hämoglobin in Milligramm	pro 1 g Hämoglobin in Milligramm
0	—	0,9645	$10^{-2,40}$	1,68 [1])	—	—
1	10,8	0,9524	$10^{-2,61}$	1,16	0,52	33,6
1	5,4	0,9402	$10^{-2,81}$	0,78	0,90	29,
1	3,6	0,9270	$10^{-3,04}$	0,49	1,19	25,5
1	2,7	0,9130	$10^{-3,28}$	0,29	1,39	22,4
2	1,8	0,8880	$10^{-3,71}$	0,12	1,56	16,8
2	1,3	0,8723	$10^{-3,98}$	0,07	1,61	13,
2	1,08	0,8532	$10^{-4,31}$	0,04	1,64	10,6
2	0,9	0,8333	$10^{-4,65}$	0,018	1,66	8,9
2	0,78	0,8079	$10^{-5,10}$	0,008	1,67	7,7

Tabelle 3.

10 ccm etwa 0,04 n. $NaOH + a$ ccm Hämoglobinlösung, 1,55prozentig.

a	$\frac{NaOH \cdot 100}{\text{Hämoglobin}}$	E	$[OH']$	Ueberschüssige $NaOH$ in Milligramm	Gebundene $NaOH$	
					pro zugesetztes Hämoglobin in Milligramm	pro 1 g Hämoglobin in Milligramm
0	—	1,0146	$10^{-1,45}$	16,2	—	—
5	21	1,0002	$10^{-1,74}$	12,0	4,2	54
5	10,5	0,9842	$10^{-2,02}$	8,3	7,9	51
5	7	0,9665	$10^{-2,37}$	4,6	11,6	50
5	5,2	0,9480	$10^{-2,69}$	2,6	13,6	44
5	4,2	0,9349	$10^{-2,91}$	1,8	14,4	37,2
5	3,45	0,9179	$10^{-3,21}$	1,0	15,2	32,3

Tabelle 4.

10 ccm etwa 0,04 n. $NaOH + a$ ccm Hämoglobinlösung, 1,55prozentig.

a	$\frac{NaOH \cdot 100}{\text{Hämoglobin}}$	E	$[OH']$	Ueberschüssige $NaOH$ in Milligramm	Gebundene $NaOH$	
					pro zugesetztes Hämoglobin in Milligramm	pro 1 g Hämoglobin in Milligramm
0	—	1,0134	$10^{-1,49}$	14,7	—	—
5	19	0,9986	$10^{-1,78}$	10,9	3,8	49
5	9,5	0,9819	$10^{-2,06}$	7,6	7,1	45,6
5	6,3	0,9639	$10^{-2,40}$	4,3	10,4	44,8
5	4,7	0,9480	$10^{-2,69}$	2,6	12,1	39,1
5	3,8	0,9330	$10^{-2,95}$	1,6	13,1	33,8
5	3,1	0,9214	$10^{-3,16}$	1,1	13,6	29,3
5	2,7	0,9076	$10^{-3,40}$	0,7	14,0	25,8

1) Aus Gründen der relativen Genauigkeit empfiehlt es sich, auch als Anfangskonzentration den elektromotorisch ermittelten Alkaligehalt in Rechnung zu ziehen.

Tabelle 5.

10 ccm etwa 0,04 n. $NaOH + a$ ccm Hämoglobinlösung, 2,66prozentig.

a	$\frac{NaOH \cdot 100}{\text{Hämoglobin}}$	E	$[OH']$	Ueberschüssige $NaOH$ in Milligramm	Gebundene $NaOH$	
					pro zugesetztes Hämoglobin in Milligramm	pro 1 g Hämoglobin in Milligramm
0	—	1,0145	$10^{-1,45}$	16,1	—	—
3	20	1,0028	$10^{-1,67}$	12,4	3,7	46,2
3	10	0,9938	$10^{-1,85}$	10,0	6,1	38
3	6,7	0,9815	$10^{-2,09}$	6,8	9,3	38,8
3	5	0,9674	$10^{-2,35}$	4,3	11,8	37
3	4	0,9542	$10^{-2,57}$	2,8	13,3	33,2
3	3,3	0,9408	$10^{-2,81}$	1,8	14,3	30
3	3	0,9264	$10^{-3,07}$	1,1	15,0	26,8
3	2,5	0,9170	$10^{-3,23}$	0,8	15,3	24
3	2,2	0,9092	$10^{-3,36}$	0,6	15,5	21,6

Tabelle 6.

5 ccm etwa 0,1 n. $NaOH$, direkt aus Natrium behufs Ausschlusses von Bikarbonat hergestellt, $+ a$ ccm Hämoglobinlösung, 10,3prozentig.

a	$\frac{NaOH \cdot 100}{\text{Hämoglobin}}$	E	$[OH']$	Ueberschüssige $NaOH$ in Milligramm	Gebundene $NaOH$	
					pro zugesetztes Hämoglobin in Milligramm	pro 1 g Hämoglobin in Milligramm
0	—	1,0312	$10^{-1,13}$	17,6	—	—
1	17,1	1,0168	$10^{-1,40}$	10,9	6,7	65
1	8,5	0,9968	$10^{-1,80}$	4,95	12,7	62
1	5,7	0,9544	$10^{-2,57}$	0,92	16,7	54
1	4,3	0,9237	$10^{-3,10}$	0,3	17,3	42
1	3,4	0,9035	$10^{-3,47}$	0,14	17,5	34
1	2,8	0,8867	$10^{-3,76}$	0,07	17,6	28,5
1	2,4	0,8706	$10^{-4,03}$	0,04	17,6	24,4

Tabelle 7.

30 ccm Hämoglobinlösung, 9,536prozentig, $+ a$ ccm 1,0 n. $NaOH$ (erster Zusatz 0,1 n. $NaOH$); Hämoglobinlösung an KCl normal.

a	$\frac{NaOH \cdot 100}{\text{Hämoglobin}}$	E	$[OH']$	Ueberschüssige $NaOH$ in Milligramm	Gebundene $NaOH$		
					pro vorhandenes Hämoglobin in Milligramm	in Prozenten des Gesamtzusatzes an $NaOH$	pro 1 g Hämoglobin
1,2 (0,1 n.)	0,17	0,7370	$10^{-6,31}$	—	4,8	100	1,68
0,5 (1 n.)	0,87	0,8064	$10^{-5,12}$	—	24,8	100	8,7
0,5	1,57	0,8836	$10^{-3,79}$	0,2	44,6	100	15,6
0,5	2,27	0,9146	$10^{-3,24}$	0,72	64,0	99	22,4
0,5	2,97	0,9335	$10^{-2,93}$	1,5	83,3	98,5	29,1
0,5	3,66	0,9578	$10^{-2,50}$	4,4	100,4	96,3	35,1
0,5	4,36	0,9805	$10^{-2,12}$	10,7	114,1	91,5	39,8
1,05	5,83	1,0109	$10^{-1,59}$	39	127,8	76,5	44,6
1,0	7,25	1,0248	$10^{-1,33}$	75,2	131,6	63,5	46,0
1,15	8,85	1,0353	$10^{-1,14}$	121	131,8	52	46,0
1,05	10,3	1,0421	$10^{-1,02}$	168	126,8	43	44,3
1,1	11,8	1,0467	$10^{-0,94}$	207	131,8	39	46,0
1,3	13,7	1,0511	$10^{-0,85}$	265	125,8	32	44

Grund der OH'-Konzentration, wie sie sich aus der so gefundenen EMK ergab, letztere korrigiert und hieraus erst die Konzentration der OH'-Ionen endgültig berechnet wurde. Die durch Neutralisation oder Wegfangung der OH'-Ionen verursachte gleichzeitige Anwesenheit einer Hämoglobin-Natriumverbindung wirkt wohl jedenfalls dem durch $NaOH$ allein bedingten Berührungspotential entgegen; durch entsprechende sinngemässe Korrektur haben wir uns bemüht, diesen übrigens recht geringfügigen Fehler auszugleichen. Desgleichen suchten wir auch für die praktisch neutralen Lösungen zu einer schätzungsweisen Beurteilung des Flüssigkeitspotentials dadurch zu gelangen, dass wir zunächst die Hämoglobin-Natriumverbindung als völlig dissociiert, das hochmolekulare, selbstverständlich vielwertige Anion aber als im Vergleich zum Kation unbeweglich ansahen. Da beide Voraussetzungen sicherlich nicht zutreffen, resultiert ein Wert, der notwendig zu hoch sein muss. Die entsprechenden Korrekturen lassen sich also leicht anbringen. In Versuchsreihe Tabelle 7 wurde die Hämoglobinlösung, nachdem es sich gezeigt hatte, dass eine Komplikation hierdurch nicht eintritt, von vornherein an KCl normal gemacht, wodurch das Flüssigkeitspotential, das übrigens auch hier rechnerisch berücksichtigt wurde, nach bekannten Prinzipien sehr herabgemindert wird.

Kolumne 5 enthält die jeweils vorhandenen Milligramme $NaOH$, unter Berücksichtigung der Dissociation berechnet. In Kolumne 6 finden sich die von dem gesamt zugesetzten Hämoglobin neutralisierten, bezw. gebundenen Alkalimengen, gleichfalls in Milligramm, die in der Kolumne 7 auf 1 g Blutfarbstoff bezogen sind.

Zur Orientierung über die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in reinem Hämoglobin wurden zunächst Messungen an alkalifreien Lösungen ausgeführt, die nach dem Vorschlage Hoppe-Seylers[1]) aus Oxyhämoglobinkristallen derart hergestellt waren, dass die Kristalle in destilliertem Wasser bis zur Sättigung gelöst wurden und die Lösung in zugeschmolzenem Rohre im Brutofen durch mehrere Tage bei 37° stehen gelassen wurde. Hierbei wird durch einen eigentümlichen, noch wenig aufgeklärten Vorgang der Selbstzehrung aller Sauerstoff absorbiert und das Oxyhämoglobin in Hämoglobin verwandelt; spektrophotometrisch untersucht, zeigte die Lösung keine Oxyhämoglobinabsorptionsstreifen mehr; Hämoglobingehalt 7,33 %. Wir fanden

Pt^{H_2} | Hämoglobinlösung | 1 n. KCl |
1 n. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg
EMK: 0,7156 Volt; $[H^{\cdot}] = 0{,}36 \cdot 10^{-7}$;

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1, 121 (1877/78).

in einer zweiten gleicherweise dargestellten Lösung mit Eliminierung des Berührungspotentials

Pt^{H_2} | Hämoglobinlösung 1 n. KCl | 1 n. KCl |
| 1 n. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg
EMK: 0,6975 Volt; $[H^{\cdot}] = 0{,}74 \cdot 10^{-7}$.

Hämoglobin ist demnach praktisch neutral, was auch mit dem die Alkaleszenz des Blutes betreffenden Bestimmungen, wonach Blut eine neutrale Flüssigkeit ist, im Einklange steht, ohne dass aber dies hierfür die notwendige Bedingung zu sein braucht. Im strengen Sinne ist es also zwar keine Säure, wohl aber kommt sein saurer Charakter, wie die vorstehenden Tabellen beweisen, in seinem Alkalibindungsvermögen zum Ausdrucke.

Fig. 125 gibt die Versuchsresultate in Kurvenform wieder. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, die der Methode aus schon angeführten Gründen selbst bei tunlichst genauer Messung anhaften, können die Kurven 4, 5, 7 und auch 3, von denen 3 und 4 unter gleichen, 5 unter ähnlichen, 7 unter ganz verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten wurden, im grossen und ganzen als übereinstimmend betrachtet werden. Und aus dem gleichen Grunde möchten wir auch auf die abweichende Lage der Kurve 6, die im übrigen einen ganz analogen Verlauf aufweist, kein allzu grosses Gewicht legen, zumal eine Wiederholung des Versuches Werte ergab, die, wohl einigermaassen unregelmässig, den anderen aber sich besser anzuschliessen scheinen.

$NaOH$ in Prozent	Pro 1 g Blutsauerstoff gebunden, in Milligramm
19,6	49,2
9,8	56,3

(In Fig. 125 mit 6' bezeichnet).

Die Lage der Kurve 2 entspricht in Anbetracht der ganz verdünnten Ausgangslauge (0,004 n.) den Erwartungen.

Wesentlicher aber als diese Unterschiede erscheint uns das allen Versuchsreihen Gemeinsame, nämlich bei wachsendem Zusatz von Natronlauge der ersichtlich horizontale Verlauf der Kurven, wie dies in Fig. 126 besonders deutlich zum Ausdrucke kommt, welche die aus sämtlichen Versuchen 3 bis 7 sich ergebenden Mittelwerte verzeichnet enthält.

Hiernach zerfällt die Kurve im wesentlichen in zwei Teile, einen bis etwa 5 % $NaOH$ geradlinig ansteigenden und einen von etwa 10 % $NaOH$ angefangen horizontal verlaufenden Teil. Es hat also das Alkalibildungsvermögen des Blutfarbstoffes bei Zusatz von rund 0,1 seines Gewichtes an $NaOH$ seinen Grenzwert bereits erreicht, und zwar beträgt nach unseren Ver-

suchen sein Sättigungsvermögen im Mittel 51 mg *NaOH* pro 1 g Blutfarbstoff[1]).

Fig. 125.

Fig. 126.

Nimmt man das Molekulargewicht des Hämoglobins (als Minimum) nach den übereinstimmenden Befunden von Hüfner[1]) und Jaquet[2]) zu 16670 an, so würde ein Gramm-Mol Hämoglobin 850 g = 21 g-Mole *NaOH* in maximo zu neutralisieren oder zu binden vermögen. Die nach

1) Wir haben allerdings einen Versuch unberücksichtigt gelassen, bei dem in konzentrierter Lauge die anfängliche Menge *NaOH* 100% des Hämoglobins betrug und bei dem die Sättigungsgrenze für Alkali erheblich höher zu liegen schien. Da aber der Versuch wohl infolge weitgehender Zersetzung der Lösung beträchtliche Unregelmässigkeiten zeigte, und auch sonst wenig Vertrauen verdiente, so blieb er bei der Diskussion der übrigen Resultate unberücksichtigt. Aus den oben mitgeteilten orientierenden Versuchen zur Ermittlung der Beständigkeitsgrenze des Hämoglobins würde sich das Alkalibindungsvermögen ungefähr übereinstimmend zu 55 mg *NaOH* pro 1 g Blutfarbstoff ergeben.

1) Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1894, 130.

2) Zeitschr. f. physiol Chemie **14**, 289 (1890); vergl. auch O. Zinoffsky, ebenda **10**, 16 (1886).

Bugarszky und Liebermann[1]) bei weitem kleineren Moleküle von Eiereiweiss, von Albumose und Pepsin vermögen, wie hier zum Vergleiche angeführt sei, nach den Gefrierpunktsuntersuchungen der genannten Autoren 4, bezw. 3 und $^1/_2$ Mole $NaOH$ zu binden. Selbstverständlich tritt bei Vereinigung derart „äquivalenter" Mengen von Hämoglobin und Lauge nicht völlige Neutralisation ein, die Hämoglobin-Natriumverbindung ist gleich den analogen Verbindungen anderer Eiweissarten teilweise hydrolytisch gespalten, was ja auch nach dem so gut wie unmerklich sauren Charakter des Hämoglobins zu erwarten steht. Der Grad der Hydrolyse scheint übrigens kein sehr beträchtlicher zu sein, wie aus dem anfänglich geradlinig verlaufenden Teil der Kurven ersichtlich ist, indem dort nahezu alle zugesetzte Lauge addiert wird; der jeweilig verbleibende Alkalititer ist aus den Tabellen zu entnehmen. Da

Fig. 127.

ferner bei Zusatz von 5,1 Gewichtsprozenten $NaOH$, d. i. der zur Neutralisation des Blutfarbstoffes hinreichenden Menge Lauge, pro 1 g Hämoglobin nach der Mittelwertskurve Fig. 126 nur rund 42 mg, also 82 % der maximalen Menge gebunden werden, so beträgt unter diesen Umständen die hydrolytische Spaltung etwa 18 %. Immerhin ist der zur völligen Absättigung erforderliche Ueberschuss an Lauge nicht unbeträchtlich; er ergibt sich zu etwa 40 bis 50 mg $NaOH$ auf 1 g Blutfarbstoff. Dass indessen diese Angaben nichts anderes als nur ungefähre Durchschnittswerte sein können, ist selbstverständlich.

4. Die in der vierten Kolumne der Tabellen 2 bis 7 verzeichneten OH'-Konzentrationen geben die unmittelbar nach Mischung von Hämoglobin und Alkali erhaltenen Werte wieder. Bemerkenswert ist, dass die so gefundenen OH'-Gehalte noch nicht die Gleichgewichtskonzentrationen darstellen, sondern dass die Addition von OH'-Ionen durch das in Rede stehende Bluteiweiss ein in seiner letzten Phase langsam abklingender Prozess ist, ein Verhalten, das vielleicht mit einer langsam vor sich gehenden spurenweisen Zersetzung des Blutfarbstoffes und dadurch bedingter Verschiebung des Gleichgewichts, vielleicht aber auch mit der kolloïdalen Beschaffenheit der Hämoglobinlösung im Zusammenhang steht. Da es sich hier, wie gesagt, nur um minimale $NaOH$-Mengen handelt, die nachträglich weggefangen werden, so wird hierdurch der oben erörterte quantitative Betrag des Alkalibildungsvermögens nicht irgendwie berührt. Demgemäss ist diese Erscheinung auch nur in sehr schwach alkalischen Hämoglobinlösungen bemerkbar, wo eine geringfügige Verminderung des OH'-Gehaltes prozentisch grosse Konzentrationsveränderungen mit sich bringt. Als Beispiel für den Gang der Ablesung seien in Tabelle 8 aus der grossen Zahl der Beobachtungen die folgenden wiedergegeben. In Fig. 127 sind die bezüglichen Daten graphisch eingetragen.

Tabelle 8.

30 ccm 3,15 prozentige Hämoglobinlösung aus umkristallisiertem Hämoglobin. Die Lösung wurde während der ganzen Dauer des Versuches (72 Stunden) bei selbstverständlichem Abschluss vor Luftzutritt von einem schwachen Wasserstoffstrom durchspült.

Nach Stunden	E gemessen gegen die 1 n. Kalomelelektrode	$[OH']$
—	0,7196	$2{,}45 \cdot 10^{-7}$ [1])
—	versetzt mit 4 ccm 0,1 n. $NaOH$	—
0	0,8841	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$
18	0,8377	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$
$46^3/_4$	0,7943	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$
$49^1/_4$	0,7885	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
70	0,7678	$1{,}66 \cdot 10^{-6}$
72	0,7688	$1{,}73 \cdot 10^{-6}$

Die absolute Gewichtsmenge des von 0,95 g Hämoglobin während 72 Stunden nachträglich addierten Alkalis berechnet sich nach obigem zu 0,15 mg $NaOH$, ist also ganz verschwindend. Daher geben stärker alkalische Lösungen, wie schon erwähnt, recht konstante Messungen.

Tabelle 9.

30 ccm 9,53 prozentige Hämoglobinlösung, versetzt mit 1,2 ccm 0,1 n. $NaOH$ [2]).

Nach Stunden	E gemessen gegen die 1 n. Kalomelelektrode
—	0,7370
versetzt mit 9,6 ccm 1 n. $NaOH$ $[OH'] = 0{,}141$	
—	1,0511
24	1,0508

5. Zur Messung des Alkalibindungsvermögens oxydierter Blutfarbstofflösungen musste die

1) l. c.

1) $[H^{\cdot}] = 0{,}31 \cdot 10^{-7}$, übereinstimmend mit früherem Befunde (S. 354).

2) Vergl. Versuch Tabelle 7.

Wasserstoffelektrode von vornherein wenig geeignet erscheinen, da infolge der Durchspülung mit Wasserstoffgas alsbald Umwandlung in Hämoglobin eintreten musste[1]). Sauerstoffelektroden, bei denen dieser Nachteil naturgemäss in Wegfall kommt, gaben in Einklang mit auch schon anderweitig gemachten Erfahrungen allzu unsichere Einstellungen, um bei der hier erforderlichen Genauigkeit der Messungen eine Verfolgung nach dieser Richtung hin aussichtsreich erscheinen zu lassen. Auch Versuche, die OH'-Konzentration durch Sauerstoffelektroden zweiter Art zu ermitteln, die nach dem Schema:

$$Hg \mid Hg_2O \mid 1 \text{ n. } KNO_3 + \text{Oxyhämoglobin} + KOH \mid 1 \text{ n. } KNO_3 \mid 1 \text{ n. } KNO_3 + 0{,}01 \text{ n. } KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

aufgebaut waren, scheiterten, da der Blutfarbstoff durch Quecksilberoxydul trotz dessen geringfügiger Löslichkeit gefällt wird. So suchten wir denn trotzdem H_2-Elektroden zu verwenden, nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass die Einstellungsgeschwindigkeit der H_2-Elektrode die Geschwindigkeit der Reduktion von Oxyhämoglobin zu Hämoglobin durch Wasserstoffgas bei passend gewählten Versuchsbedingungen erheblich übertrifft. Die zeitliche Verfolgung des Potentialverlaufes während der fortschreitenden, an der Farbenveränderung der Lösung deutlich kenntlichen Umwandlung und Extrapolation auf den Zeitpunkt beginnender Wasserstoffeinleitung schien unter Berücksichtigung des bis zur konstanten Einstellung des Wasserstoffpotentials superponierenden Potentialanstieges das gewünschte Ziel erreichen zu lassen. Um den Vergleich zwischen Oxyhämoglobin- und Hämoglobinlösungen unter ganz analogen Bedingungen durchführen zu können, wurden die Messungen so angestellt, dass zunächst das Wasserstoffpotential gegen eine mit Alkali versetzte Hämoglobinlösung bestimmt wurde, hierauf durch Einleiten von Sauerstoff die Lösung oxydiert und nach Ersatz von O_2 durch H_2 der zeitliche Verlauf des Potentials beobachtet wurde. Nach einer zunächst sprunghaften Aenderung des Potentials ist dann schon nach wenigen Minuten das H_2-Potential praktisch nahezu erreicht, was sich durch die Möglichkeit einer exakten Einstellung auf der Messbrücke kundgibt. Diese erste Ablesung wurde notiert und von diesem Zeitpunkte angefangen der weitere Verlauf zeitlich verfolgt. Als Beispiel für den Gang der EMK sei zunächst die folgende Messungsreihe wiedergeben (Tabelle 10, Fig. 128).

Tabelle 10.

7 ccm etwa zehnprozentige Hämoglobinlösung $+ 5$ ccm 0,1 n. $NaOH$ ($[OH'] =$ annähernd 10^{-4}).

Nach Minuten	E gemessen gegen die 1 n. Kalomelelektrode	Anmerkung
—	0,8706	—
	Durch Einblasen von O_2 zu Oxyhämoglobin oxydiert; deutlicher Farbenumschlag. Nach Wiedereinleiten von H_2:	
—	0,8142	Lösung hellrot
10	0,8306	Oxyhämoglobin + Hämoglobin
16	0,8390	
30	0,8484	
35	0,8543	
45	0,8600	
60	0,8646	
75	0,8676	
85	0,8684	Lösung tief dunkelrot

Fig. 128.

Eine grosse Zahl analoger Versuche, deren Einzelheiten hier anzuführen sich wohl erübrigt, und von denen einige in Tabelle 11 zusammengestellt sind, ergab ein ähnliches Bild: Erniedrigung des Potentials H_2 | Lösung nach Ueberführung des Hämoglobins in Oxyhämoglobin und allmähliches Ansteigen des Potentials auf den ursprünglichen Hämoglobinwert. Letzteres ist wohl nicht weiter auffallend, da ja bei dauernder H_2-Durchleitung eben die ursprüngliche Hämoglobinlösung wieder hergestellt wird. Wohl aber ergaben sich erhebliche Unterschiede in der Geschwindigkeit des Potentialanstieges, der unter Umständen so langsam erfolgte, dass das Oxyhämoglobinpotential sich während der Versuchsdauer als nahezu konstant erwies, sowie auch Differenzen in dem Ausmaasse des Potentialabfalles.

Da genannte Erscheinung, wie wir uns auch durch Parallelversuche überzeugen konnten, durch die gewöhnliche Einstellung der H_2-Elektrode höchstens nur einigermaassen mit beeinflusst, keineswegs aber bedingt sein konnte, so

[1]) Auch die Verwendung von mit Wasserstoff gesättigten Palladiumelektroden ohne direkte Wasserstoffdurchleitung, wie diese jüngst auf Vorschlag Coehns von P. Fraenkel und J. O. W. Barratt benutzt wurden (Pflügers Arch. **96**, 601 [1904]; Z. f. allg. Physiol 5, 10 [1905]), schien in unserem Falle nicht sicher genug und liess die Möglichkeit einer teilweisen Reduktion von Oxyhämoglobin an der Grenzfläche der Elektrode voraussehen.

Tabelle 11.

Zusammensetzung der Lösung	Potential H_2-Hämoglobin gegen die 1 n. Kalomelektrode	Potential H_2-Oxyhämoglobin gegen die 1 n. Kalomelektrode	Dauer des Anstieges während Rückverwandlung in Hämoglobin in Minuten	Anmerkung
10 ccm Hämoglobinlösung, 7,37 % + rund 0,4 ccm 0,1 n. *NaOH*	0,742	0,732	60	—
15 ccm Hämoglobinlösung, 5,25 % + rund 0,5 ccm 0,1 n. *NaOH*	0,736	0,732	70	—
+ weitere 0,5 ccm 0,1 n. *NaOH*	0,771	0,755	65	—
+ weitere 1 ccm 0,1 n. *NaOH*	0,868	0,855	—	Oxyhämoglobinpotential bleibt während 1½ Std konst.
30 ccm 0,02 n. *NaOH* + 1 g Hämoglobin	0,8506	0,7949	—	Anstieg nicht verfolgt
Desgl., nach kurzem Einleiten von Luft	—	0,804	—	—
Desgl., nach nochmaligem, starkem Einleiten von Luft	—	0,7901	—	—
Lackfarbenes Pferdeblut, red., verdünnt mit gleichem Vol. 0,1 n. *NaOH*	0,9324	0,9156	—	—

musste deren Ursache in der Gegenwart des Oxyhämoglobins zu suchen sein. Für die naheliegende und weiter nicht bemerkenswerte Möglichkeit, dass das Gleichgewicht, bezw. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen Oxyhämoglobin und OH'-Ionen und zwischen Hämoglobin und OH'-Ionen in beiden Fällen verschieden ist, schienen uns die Versuche immerhin nicht genügend reproduzierbar zu sein. Denn nicht nur, dass unter ähnlichen Versuchsbedingungen das quantitative Ausmaass des Potentialabfalles bei Ersatz von Hämoglobin durch Oxyhämoglobin oft erheblich schwankte, wie auch aus einzelnen der angeführten Zahlen ersichtlich ist, so kamen uns bei der grossen Zahl von Messungen auch hin und wieder Lösungen unter, bei denen wir eine Differenz nicht mit Sicherheit oder überhaupt nicht konstatieren konnten [1]). Ist somit diese Erscheinung kaum oder nicht ausschliesslich auf eine Herabminderung der OH'-Ionen in der Lösung bei der Oxydation des Blutfarbstoffes zurückzuführen, so bleibt die Möglichkeit einer Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch das Oxyhämoglobin, bezw. den Oxyhämoglobinsauerstoff, deren Ausbildung durch eine Reihe von teils an der Elektrode, teils in der Lösung gelegenen Faktoren (katalytischer Art) bedingt sein kann, wodurch auch der Mangel an verlässlicher Reproduzierbarkeit unserer Beobachtungen eine Erklärung finden würde. Die Richtung der Potentialverschiebung stimmte jedenfalls stets, auch dort, wo sich nur spurenweise Andeutungen ergaben, mit der Annahme einer teilweisen Elektrodenbeladung durch (Oxyhämoglobin-) Sauerstoff überein. Wenn wir nun auch wegen der die diesbezüglichen Untersuchungen — insbesondere bei Eintritt der wärmeren Jahreszeit — sehr erschwerenden grossen Veränderlichkeit

1) Aus diesem Grunde mussten wir auch auf unsere ursprüngliche Absicht, auf Grund der Verschiedenheit des H_2-Potentials in ganz schwach mit Alkali versetzter Oxyhämoglobin- und Hämoglobinlösung eine Methode der quantitativen Ermittlung des Verhältnisses Oxyhämoglobin : Hämoglobin in gemeinschaftlicher Lösung auszuarbeiten, zunächst verzichten.

Tabelle 12.

5 ccm Hämoglobinlösung, 9,8 %.

E (gegen die 1 n. Kalomelelektrode) 0,589 Volt [1]).

+ 10 ccm Oxyhämoglobinlösung:

Nach Minuten	*E*
—	0,314
10	0,324
15	0,333
27	0,373
30	0,405
40	0,487
45	0,522
55	0,576
60	0,594
65	0,600
70	0,601
75	0,601
80	0,601

+ 2 ccm Oxyhämoglobinlösung:

Nach Minuten	*E*
—	0,367
5	0,385
15	0,428

weiter steigend

+ 0,5 ccm Oxyhämoglobinlösung:

Nach Minuten	*E*
—	0,372
5	0,392

weiter steigend

+ 5 Tropfen Oxyhämoglobinlösung:

Der Anstieg des Potentials hört augenblicklich auf, um alsbald von neuem einzusetzen:

0,405

+ 0,5 ccm Oxyhämoglobinlösung:

Sofortiges Sinken des Potentials auf

0,372

und weiterhin steigend.

1) Bemerkenswert ist das niedrige Potential; im Sinne der nachstehenden Zahlen rührt dies zweifellos davon her, dass das Hämoglobin noch in geringfügigem Betrage oxyhämoglobinhaltig war.

von Oxyhämoglobin und Hämoglobin eine Entscheidung im genannten Sinne zur Zeit noch nicht treffen konnten, so möchten wir doch nicht verfehlen, zum Schlusse einen Versuch anzuführen, welcher zu Gunsten obiger Annahme spricht, indem er beweist, dass es sich hier keineswegs um eine etwa durch das verschiedene Alkalibindungsvermögen des Oxyhämoglobins bedingte Veränderung der OH'-Konzentration handeln kann.

Um eine etwaige Superposition der vor der konstanten Einstellung der H_2-Elektrode möglichen Unregelmässigkeiten zu vermeiden, wurde von einer direkten Oxydation der im Elektrodengefäss befindlichen Hämoglobinlösung abgesehen, vielmehr Oxyhämoglobinlösung aus einer Bürette unter sorgfältigem Luftabschluss und während dauernder Durchspülung von Wasserstoff zu der an der Elektrode befindlichen Hämoglobinlösung (5 ccm) zufliessen gelassen. Letztere war aus der gleichen 9,8 prozentigen Oxyhämoglobinlösung durch langes Einleiten eines starken Wasserstoffstromes hergestellt worden. Die Oxyhämoglobinlösung selbst war aus umkristallisierten, sehr gut gewaschenen Kristallen unter Zuhilfenahme einiger Tropfen Alkali behufs leichterer Auflösung bereitet (siehe Tabelle 12).

Ein jedesmaliger Zusatz von 5 bis 10 Tropfen vermochte den Anstieg des Potentials momentan hintanzuhalten, ein Zusatz von etwa 15 Tropfen den Gang des Potentials geradezu umzukehren. Nach Oxydation der bereits sehr dunkel gefärbten Lösung durch Luft lag das Anfangspotential, offenbar wegen des nun sehr verminderten Hämoglobingehaltes, sogar noch tiefer als zu Beginn der mitgeteilten Versuchsreihe.

Dass es sich hier nicht etwa um Verschiebungen in der OH'-, bezw. $H^{\cdot}$-Konzentration handeln kann, die zu ganz unmöglichen Werten führen würden, ist klar. Auffallend ist das Missverhältnis zwischen dem — speziell prozentisch — geringfügigen jeweiligen Zusatz von Oxyhämoglobin und den hierdurch hervorgerufenen beträchtlichen Potentialschwankungen. Die Elektrode verhält sich so, als würde sie vorübergehend in eine Sauerstoffatmosphäre getaucht sein. Dass hieran nicht etwa der in der Oxyhämoglobinlösung gelöste Sauerstoff schuld ist, konnten wir durch Parallelversuche feststellen.

Der Versuch war am nächsten Tage in grossen Zügen reproduzierbar. Infolge Beschädigung der Platinelektrode musste hierauf eine teilweise Neuherstellung und Neuplatinierung der Elektrode vorgenommen werden. In der Folge konnte an der nämlichen Lösung und unter sonst völlig übereinstimmenden Bedingungen die oben beschriebene Elektrodenerscheinung in so krasser Form nicht mehr beobachtet werden. Wir stellen diese beiden Tatsachen einstweilen nebeneinander, ohne zunächst einen notwendig kausalen Zusammenhang zwischen ihnen behaupten zu wollen. Möglich ist es jedoch, dass wir durch ein Zusammentreffen günstiger Umstände vorhin eine für unsere Zwecke besonders „aktive" Elektrode in Händen hatten, deren Wiedererlangung uns trotz mancherlei Bemühung bislang noch nicht glücken wollte.

Wien, im April 1906.

(Eingegangen: 10. April.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Zeitschr. f. Instrumentenkunde 25 (Juli 05), 205—208. H. von Steinwehr. Vorläufige Mitteilung über den Einfluss der Korngrösse auf das elektromotorische Verhalten des Merkurosulfats. Die verschiedene EMK, die man bei Normalelementen bei Benutzung verschieden dargestellter Präparate von Merkurosulfat findet, ist vermutlich der verschiedenen Korngrösse des Hg_2SO_4 zuzuschreiben. Bekanntlich hat W. Thomson zuerst gezeigt (Phil. Mag. **42**, 448 [1871]), dass der Sättigungsdruck p an kleineren Wassertropfen grösser ist als an grösseren; ist r der Radius des Tropfens, so ist $dp/dr = -k\, 1/r^2$. Ostwald Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495 [1900]) hat dies auf die Löslichkeit von Salzen übertragen und z. B. gefunden, dass feines HgO um mehrere Prozent löslicher ist als grobes, und dass die EMK einer Kette $Hg \mid HgO$ grob — HgO fein $\mid Hg$ bis 0,6 Millivolt betragen kann. Verf. untersuchte das Hg_2SO_4 darauf hin, insbesondere im Hinblick auf seine Verwendung als Depolarisator in Normalelementen. Fabrikmässig hergestelltes Hg_2SO_4 ist meist sehr fein. Zwei Präparate von Kahlbaum (I) und Merck (II), die verschieden waren, zeigten gegeneinander eine EMK von 0,5 Millivolt, d. h. (I) war um mehrere Prozent löslicher als (II). Mikroskopische Messungen in 90 facher Vergrösserung zeigten für das erste eine Grössenordnung der Körner von $^1/_{1000}$ mm, beim zweiten waren sie viel grösser, sie hatten teilweise kristallinische Struktur. Durch Feinreiben des Präparates (II) sank die EMK zwischen beiden auf 0,1 bis 0,25 Millivolt. Trotzdem erlitten die nach dem Schema

$Hg \mid Hg_2SO_4$ grob $+ CdSO_4$ ges. —
— $CdSO_4$ ges. $+ Hg_2SO_4$ fein $\mid Hg$

aufgebauten Elemente wochenlang keine Aenderung der EMK, wiewohl die grösseren Kristalle auf Kosten der kleineren wachsen müssen; von dem Umkristallisieren ist also, wie Konstanz der EMK zeigt, noch nach einem Monat nichts zu merken, d. h. sie muss sehr langsam vor sich gehen. Abwechselndes Erwärmen und Abkühlen zur Beschleunigung des Umkristallisierens haben bisher keine sicheren Resultate ergeben. Wenn man die eine zur Fällung des Hg_2SO_4 verwendete Lösung tropfenweise in die andere, die auf 80 bis 100° erwärmt ist, laufen lässt, so bilden sich au-

fangs kleine Kristalle, die aber bei der dauernd herrschenden geringen Uebersättigung bis zu 2 bis 5 mm Grösse wachsen. Schlämmt man die kleineren Kristalle davon ab, so erhält man Präparate von nahezu konstanter EMK, die aber gegen das Kahlbaumsche Präparat ein um 0,7 bis 0,8 Millivolt kleineres Potential aufweisen. Wurde eine Probe der grossen Kristalle verrieben, so ergab das Präparat gegen die ungeriebenen Kristalle eine EMK von 0,6 Millivolt. Wahrscheinlich ist demnach die verschiedene Korngrösse der einzige Grund der beobachteten Verschiedenheit der Normalelemente. Die Annahme Huletts, dass Verunreinigungen die Ursache sind, ist zu verwerfen, insbesondere die Annahme, dass Anwesenheit basischen Salzes die Ursache ist. Die Leitfähigkeit der Lösung eines mit Wasser geschüttelten und so allmählich in basisches Salz umgewandelten Hg_2SO_4-Präparates ändert sich nicht eher, als bis alles Hg_2SO_4 zersetzt ist, und somit kann auch die Hg_2SO_4-Elektrode durch Zusatz von basischem Sulfat keine Potentialänderung erleiden. Die von Hulett und Wolff empfohlene elektrolytische Darstellung des Hg_2SO_4 ist auch höchst unsicher, man erhält bald kleinere, bald grössere Kristalle; die von Hulett empfohlene Rührung nach der Elektrolyse gewährleistet auch nicht die Entstehung nur grosser Kristalle, denn die Umkristallisation ist ein zu langsam verlaufender Vorgang. (Physikalisch-technische Reichsanstalt.) H. D.

ib. 25 (Dezember 05), 384—385. J. A. Harker. Ein neuer elektrischer Ofen; Bestimmung des Platinschmelzpunktes. Der Ofen besteht aus der Masse des Nernstlichtes mit *Pt*-Elektroden und von einer Porzellanröhre mit Nickelwicklung umgeben; zwischen beiden befindet sich Zirkonerde. Die Porzellanröhre dient zum Vorwärmen des Nernstkörpers. Verf. fand für den Schmelzpunkt des *Pt* 1710 ± 5^0, für den des *Ni* 1427 ± 3^0 (neuere Beobachtungen von Holborn und Henning haben für *Pt* 1710, bezw. 1729^0 ergeben). Nach Chem. News **91**, 250, 262, 274 u. 287. H. D.

Metallurgie 2 (22. 4. 05), 190—192 und (8. 5. 05), 201—208. E. Heyn und O. Bauer. Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Die Resultate dieser Arbeit sind: *O* tritt in *CuSn*-Legierungen in Form von SnO_2-Kristallen auf, die in der flüssigen Legierung unlöslich sind. Durch Beimengung von SnO_2 wird die Legierung dickflüssig. Bei der Schmelzhitze der Legierungen wandelt sich das Cu_2O in SnO_2 um nach der Gleichung $2Cu_2O + Sn = 4Cu + SnO_2$, so dass Cu_2O in der Legierung nicht bestehen kann. Kohle verhindert die SnO_2-Bildung nicht, wohl aber ein Zusatz von *P*. Beim Schmelzen unter Luftzutritt verwandelt sich das gesamte *Sn* in SnO_2. In flüssigem *Sn* löst sich die Zinnsäure nicht auf. Zur getrennten analytischen Bestimmung der beiden *Sn*-Formen *Sn* und SnO_2 eignet sich ein elektrolytisches Verfahren. Die grob zerkleinerte Legierung wird auf den Boden einer *Pt*-Schale gebracht und in H_2SO_4 anodisch behandelt. Als Kathode dient eine Platinnetzelektrode. Stromstärke 0,5 bis 0,7 Amp. Das kathodisch abgeschiedene *Cu* muss öfter entfernt werden, weil es sonst abfällt. Zuerst geht die Auflösung flott vor sich, später sehr langsam, man muss dann die Metallreste oft umrühren. *Cu-Sn*-Legierungen, die frei von SnO_2 sind, lassen keinen Rückstand. Etwa vorhandene Zinnsäure bleibt zurück, hält aber etwas (etwa 1 %) *Cu* zurück. (Königl. Materialprüfungsamt.) H. D.

ib. (8. 6. 05), 308—311. F. Willi Hinrichsen und Tosio Watanabe. Ueber die Abscheidung des Silbers aus Schwefelsilber bei Gegenwart von Quecksilber. Verff. besprechen die Vorgänge beim Amalgamationsverfahren. Besonders interessant ist die Einwirkung von *Hg* auf Silbererze, und Verff. haben besonders die Einwirkung auf Ag_2S zum Gegenstand ihrer Versuche gemacht. Schüttelt man Ag_2S und *Hg* eine gewisse Zeit im Thermostaten, so erhält man nach dem Abpressen des überschüssigen *Hg* ein Amalgam, das Verff. durch Destillation von *Hg* befreiten. Die Menge des umgesetzten *Ag* steigt mit der Dauer des Verfahrens und mit der relativen Menge des Ag_2S im Gemisch. Temperaturerhöhung von 14 auf 40^0 hat keinen Einfluss. Aus 1 g Ag_2S und 11,5 g *Hg* bei 14^0 ergab zwölfstündiges Schütteln 0,0756 g *Ag*. *Zn*-Amalgam statt *Hg* ergab eine zähe Masse, die nicht untersucht wurde. Zusatz von reinem Wasser erniedrigt die Ausbeute erheblich, bei gleichen Bedingungen wie oben erhielten Verff. nur 0,0162 g *Ag*. Anwesenheit von *NaCl*-Lösung beschleunigt die Reaktion, und zwar herrscht Proportionalität zwischen dem abgeschiedenen *Ag* und dem *NaCl*-Gehalt der Lösung. Hier wirkt Temperaturerhöhung günstig, doch hat bei höheren Temperaturen der *NaCl*-Gehalt einen relativ kleineren Einfluss als bei niedrigen. *Zn*-Amalgam statt *Hg* gibt analoge Resultate, die Ausbeuten sind im Gegensatz zu den Versuchen mit reinem Wasser, wo *Zn*-Amalgam kleinere Ausbeuten gab, in *NaCl* höher als mit reinem *Hg*. Auch ist der Temperatureinfluss hier höher, und es herrscht auch hier Proportionalität mit dem *NaCl*-Gehalt der Lösung; die Konzentrationserhöhung des *NaCl* wirkt hier bei 40^0 stärker als bei 14^0. *Zn* hat gegen $Ag \mid Ag_2S$ in *NaCl*-Lösung 0,965 Volt (Erze statt Ag_2S etwa 0,9 Volt); *Fe* hat unter gleichen Bedingungen 0,4 Volt gegen $Ag \mid Ag_2S$. Man erhält bei Gegenwart von *Fe* kein *Ag*, dagegen gute Resultate, wenn man statt *NaCl*-Lösung Lösungen von *KCN* oder H_2SO_4 wählt. So ergab ein Versuch mit 0,02prozentiger *KCN*-Lösung in 10 Stunden bei 18^0 unter sonst gleichen Bedingungen mit *Fe* 0,1465 g *Ag*, ohne *Fe* nur 0,0542; die Ausbeute steigt auch hier mit dem *KCN*-Gehalt der Lösung. Verff. glauben, dass die Oberflächenspannung von Einfluss ist; in *KCl*-Lösung zerfällt das *Hg* beim Schütteln im Gegensatz zur *KCN*-Lösung in kleine Kügelchen. Interessant ist, dass Glasplättchen fast ebenso günstig auf die *Ag*-Ausbeute wirken wie Eisenplättchen. (Aachen.) H. D.

Chem. Zeitschr. 4 (1. 2. 05), 49—51. Gustav Rauter. Fortschritte der chemischen Grossindustrie und der Industrie anorganischer chemischer Präparate im dritten Vierteljahr 1904. Schwefelsäurefabrikation, Chloralkalielektrolyse, Schwermetalloxyde, Oxyhaloïde, Nitrit und Nitrat, Gasbehandlung mit elektrischen Entladungen, Cyanide.

ib. (15. 2. 05), 76—80. Derselbe. Dasselbe. Cyanverbindungen, Schwefelkohlenstoff, Hyposulfite, Brom, Phosphorsäure, Borcarbid, Sauerstoff, Superoxyde, Barytsalze, Metallfarben, Tonerde, Zinn, Verdampfapparate, Gasbehandlung, Abwässer u. s. w.

ib. 73—76. Karl A. Hofmann. Bericht über die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, insonderheit der radioaktiven Materien. Radioaktivität, seltene Gase, Passivität der Metalle, Platinverbindungen u. s. w.

ib. 80—82. B. Neumann. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallurgie und Hüttenkunde. Eisenhüttenwesen.

ib. (1. 3. 05), 102—106. Derselbe. Dasselbe. *Cu, Ag, Sn, Ni, Zn, Au.*

ib. (15. 3. 05), 126—128. Joh. Möller. Organisch-elektrochemische Reaktionen und deren Anwendung in der chemischen Technik. Oxydations- und Reduktionsprozesse.

ib. (1. 4. 05), 155—156. Derselbe. Dasselbe.

ib. (15. 3. 05), 128—131. W. Herz. Die physikalische Chemie im zweiten Halbjahr 1904. Radioaktivität, Passivität, flüssige Kristalle, Kolloïde, Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht, Elektrochemisches.

ib., 131—133. Karl Schaum. Fortschritte auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie. Emulsionen und Reifung, Latentes Bild, Fixieren, Verstärken, Sensitometrie, Solarisation, Sensibilisierung, Lichtfilter, Farbenphotographie, Spektrophotographie, Mikrophotographie u. s. w.

ib. (1. 4. 05), 145—149. Gustav Rauter. Fortschritte der chemischen Grossindustrie und der Industrie anorganischer Präparate im letzten Vierteljahr 1904.

ib., 153—155. B. Neumann. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallurgie und Hüttenkunde. Eisenhüttenwesen.

ib. (15. 4. 05), 172—175. Derselbe. Dasselbe. Eisenhüttenwesen, Zink, Zinn.

ib. (1. 5. 05), 193—195. Derselbe. Dasselbe. *Ni*, *Pb*, *Ag*, *Cu*, *Au*.

ib. (15. 4. 05). Bechhold. Wissenschaftliches und Technisches von den Kolloïden.

ib. (1. 9. 05), 385—388. G. Rauter. Bericht über die Fortschritte der organischen chemischen Industrie im zweiten Vierteljahr 1905.

ib., 389—391. W. Herz. Die physikalische Chemie im ersten Halbjahr 1905. Radioaktivität, Molekulargewichtsbestimmung, Leitfähigkeit, Kolloïde u. s. w.

ib., 391—394. B. Neumann. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallurgie und Hüttenkunde. Eisenhüttenwesen.

ib. (1. 10. 05), 433—437. Kurt Pietrusky. Bericht der kanadischen Regierungskommission über die elektrothermischen Verfahren zur Schmelzung von Eisenerzen und Erzeugung von Stahl.

ib. (15. 10. 05), 457—459. Derselbe. Dasselbe.

ib. (1. 11. 05), 484—487. Derselbe. Dasselbe.

ib., 481—484. K. Hofmann. Neueste Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. II. Quartal. Radioaktivität, Edelgase u. s. w.

ib. (15. 11. 05), 507—511. B. Neumann. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallurgie und Hüttenkunde. Eisenhüttenwesen und *Zn*.

ib. (1. 12. 05), 529—532. Derselbe. Dasselbe. *Ni*, *Pt*, *Pb*, *Sn*, *Ag*, *Cu*, *Au*.

Chem.-Ztg. 29 (8. 2. 05), 117—118. Die physikalische Chemie in ihrem Verhältnis zur anorganischen und organischen Chemie. Der Verf. betont, dass die physikalische Chemie nicht weniger wichtig für die organische wie für die anorganische Chemie ist, die physiologische Chemie, Biologie u. s. w. nicht zu vergessen. Er ist dafür, dass Uebungen und Vorlesungen über die physikalische Chemie überall eine durchaus gleichberechtigte Pflege haben müssten, wie die organische und anorganische Chemie. H. D.

ib., 119—120. J. Bronn. Ueber gekoppelte Reaktionen. Verf. weist darauf hin, wie verbreitet die gekoppelten Reaktionen sind. So z. B. lässt sich $NaCl$ durch Wasserdampf nicht zersetzen, ebenso wenig wie die Oxyde SiO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3; ist $NaCl$ jedoch mit diesen Oxyden gemischt, so erhält man HCl. Na_2SO_4 mit Al_2O_3 zersetzt sich nicht bei Weissglut, sofort aber, wenn Na_2S vorhanden ist:

$Al_2O_3 + 2\,NaCl$ reagiert nicht

$2\,NaCl + H_2O$ „ „

$$Al_2O_3 + 2\,NaCl + H_2O \longrightarrow Na_2Al_2O_4 + 2\,HCl$$

$Al_2O_3 + Na_2SO_4$ reagiert nicht

$Al_2O_3 + Na_2S$ „ „

$$4\,Al_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + Na_2S \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\,Al_2O_3\,Na_2O + 4\,SO_2.$$

Verf. zählt noch mehrere derartige Reaktionen auf. H. D.

ib., 120—122. Gustavus D. Hinrichs. Die induktive Bestimmung der näheren Bestandteile der Elemente. Verf. gibt kurz den Inhalt eines gleichnamigen, von ihm verfassten Buches an, in dem er aus Kurvenzeichnungen, die die Aenderung der Eigenschaften der Elemente in den verschiedenen Gruppen darstellen, Schlüsse über die Zusammensetzung der Elemente ziehen will. H. D.

ib. (18. 2. 05), 174—175. August Nold. Zur Valenzfrage. Verf. unterscheidet zwischen „Homovalenz" und „Allovalenz". So hat *Al* drei Allovalenzen, indem es dreiwertige Verbindungen bildet. Nimmt man aber an, dass das *Al*-Chlorid die Formel Al_2Cl_6 hat, so müssen entweder die beiden *Al*-Atome mit einer weiteren Valenz (der Homovalenz) aneinander gebunden sein, oder ein oder mehrere der Chloratome. Das ist ähnlich wie bei den Kohlenstoffketten, wo Kohlenstoffatome nicht nur an andere Elemente, sondern auch an andere Kohlenstoffatome gebunden sind. Verf. entwickelt, von dieser Theorie ausgehend, eine zur Zeit aber durch keinerlei Beweise gestützte Auffassung der räumlichen Anordnung von Verbindungen und von Elementen. H. D.

ib., 177. Gold aus Meerwasser. Neuerdings soll eine englische Gesellschaft Ramsay angestellt haben, um über die Gewinnung von Gold aus Meerwasser Versuche zu machen. Ramsay hat etwa 0,065 g Gold per Tonne Seewasser gefunden und hält die Gewinnung für leicht. Die Kosten sollen etwa nur 10% des Goldwertes betragen. Allerdings hat Elmore in seinen Versuchen nur höchstens 0,002 g per Tonne ermitteln können. Jedenfalls wird aber der Goldgehalt je nach der Lage des untersuchten Meeres auf unserm Erdkörper verschieden sein. H. D.

ib., 185—186. Franz Hirschson. Neue thermoelektrische Pyrometer. Von den bisher eingeführten Pyrometern reicht das Eisen-Konstantanpyrometer nur für verhältnismässig niedrige Temperaturen und das aus Platin und Platinlegierungen hergestellte ist zu teuer. Da man in der Praxis selten über 1300° kommt, ist die Erfindung eines recht empfindlichen Thermometers aus Kohle und Nickel von Interesse. Es besteht aus einem Kohlenrohr, eingelagert in ein Porzellanrohr. Das Kohlenrohr endet in einer Eisenhülse und in dieser steckt gleichzeitig ein *Ni*-Stab, der im Kohlenrohr liegt und von diesem durch ein zweites Porzellanrohr getrennt ist. Wegen der Billigkeit der Materialien kann man die Bestandteile so dick wählen, dass der Widerstand bei 1 m Länge 1 Ohm nicht überschreitet. Ausserdem haben *Fe* und *C* entgegengesetzte Temperaturkoëffizienten, so dass der Temperaturkoëffizient des Ganzen nur äusserst klein ist. Verf. gibt Kurven über die Thermokraft. Diejenige des Kohlen-Nickelpaares liegt genau in der Mitte zwischen dem Eisenkonstantan- und dem Platin-Platinrhodiumpaar. Bei hohen Temperaturen wird die Aenderung der EMK mit der Temperatur bei dem Kohlen-Nickelpaar grösser (d. h. die Kurve ist gegen die Temperaturaxe konvex) und erreicht fast die des Eisenkonstantanpaares. Hergestellt werden die Apparate von Braun & Co. in Berlin. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. D. R.-P. Nr. 168601, Kl. 12h. Patentiert vom 8. 6. 04, ausgegeben am 24. 3. 06. Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei der **Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen.** Dient die Energie eines Wechselstromes oder eines pulsierenden Gleichstromes für Flammenbögen, so benutzt man zur Regelung der Stromstärke einen hohen induktiven Widerstand in Form einer Drosselspule (Regelungsspule), da der effektive Widerstand des Flammenbogens selbst zu gering und zudem von wechselnder Grösse ist. Da aber der Ohmsche Widerstand derselben sehr klein im Verhältnis zum scheinbaren induktiven Widerstand ist, verhütet sie zwar das Auftreten ungewünscht starker Ströme im Flammenbogen, verursacht aber

Fig. 129.

Fig. 130.

gleichzeitig eine grosse Phasenverschiebung, wodurch der Leistungsfaktor des Stromkreises herabgedrückt wird, d. h. die Ausnutzung der maschinellen Anlage verringert wird. Erfinderin hat nun gefunden, dass man den Leistungsfaktor ganz wesentlich vergrössern kann, wenn man anstatt Drosselspulen Transformatoren benutzt. Hierbei sollen die in den sekundären Wicklungen induzierten Ströme ebenso wie die primären Ströme zur Speisung von Flammenbögen dienen. Zur Herabminderung der Phasenverschiebung ist ein in beiden Kreisen belasteter (z. B. mit Flammenbögen) Transformator gegenüber der früheren Anwendung einer Drosselspule insofern vorteilhafter, weil die primären und sekundären Ströme und Spannungen beinahe in Phase, aber in einander entgegengesetzter Richtung tätig sind. Der effektive, energieverzehrende Widerstand des speisenden Stromkreises wird hierdurch grösser und die gegenelektromotorische Kraft (Selbstinduktion) und somit der Phasenverschiebungswinkel kleiner. In Fig. 129 ist G ein Wechselstromgenerator, dessen hochgespannter Strom durch die Primärwicklung P des Transformators T den Flammenbogen F_1 speist. Der in der Sekundärwicklung S des Transformators T induzierte Strom wird in einem zweiten Flammenbogen F_2 ausgenutzt. Da der in F_1 tätige Flammenbogenstrom gegenüber dem speisenden Grundstrom des Generators G doppelte Periodizität besitzt, so ist es wegen der in der Sekundärwicklung S erzeugten hohen Selbstinduktion möglich, ohne Vorschaltung einer weiteren Drosselspule den Flammenbogen F_2 zu betreiben. Ohne Verwendung des Transformators hätte der Leistungsfaktor f ungefähr 0,56 betragen, während derselbe nach Einschaltung des zweiten Flammenbogenkreises sich etwa auf den Wert von 0,7 vergrössert, d. h. die scheinbare Verschiebung zwischen Strom und Spannung beträgt nicht mehr als 60 oder nahezu 60^0, sondern nur noch 45^0. In Fig. 130 sind zwei Transformatoren T_1 und T_2 benutzt, der Generator G speist durch die magnetische Verkettung der Transformatoren drei Flammenbögen F_1, F_2 und F_3. Durch diese Anordnung ist die Phasenverschiebung auf einen

Fig. 131.

günstigeren Wert gebracht und die gesamte vom Generator geleistete Arbeit in Flammenbögen umgesetzt. H. D.

Charles Albert Keller, Paris. D. R.-P. Nr. 169201. Kl. 21h. Patentiert vom 7. 11. 03, ausgegeben am 28. 3. 06. Elektrischer **Schmelzofen,** bei welchem die ungleichpoligen Elektroden in verschiedenen Räumen angeordnet sind, die unten durch einen Kanal in Verbindung stehen. Die Anordnung ergibt sich aus der Fig. 131. Die beiden Elektrodenräume c und d mit den Elektroden a und b sind nach bekanntem Muster unten durch einen Kanal e verbunden. Bei den bekannten Typen taucht aber die Zwischenwand f in die Schmelze ein und nimmt, wenn sie warm wird, an der Stromleitung teil. In dem neuen Ofen besteht die Zwischenwand aus zwei, durch einen Luftraum getrennten Teilen, und der Abschluss nach oben befindet sich etwas höher, wo die Verbindung nicht mehr warm werden kann; auch taucht die Zwischenwand nicht ein. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 26. April 1906:

12g. K. 28905. Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen. S. Kapff, Aachen. 9. 2. 05.

12m. C. 13685. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Tonerde und Alkalithiosulfat durch Glühen von Bauxit oder ähnlichen tonerdehaltigen Materialien mit Alkalisulfat und Kohle. A. Clemm, Mannheim. 7. 6. 05.

12q. A. 11572. Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8. 12. 04.

12q. B. 40082. Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25. 5. 05.

12q. B. 41411. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 13. 11. 05.

12q. C. 13453. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen arylierten Diaminonaphtalin-6,8-disulfosäuren. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8. 3. 05.

12q. P. 16940. Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtoldi- und tri-sulfosäuren. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 11. 1. 04.

21c. R. 22091. Schutzvorrichtung für Klemmen von elektrischen Sammlern oder dergleichen. A. Robben, Hasselt, Belgien. 2. 1. 06.

21g. B. 41214. Verfahren zur Aufbewahrung von Radiumemanation. P. Bergell, Berlin. 21. 10. 05.

40c. L. 20303. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Silber und Zinn aus Erzen, Erzeugnissen der Metallurgie und Metallotechnik, Nebenprodukten und Abfällen der Industrie u. s. w. C. Luckow, Köln. 23. 11. 04.

Vom 30. April 1906:

12i. P. 16073. Verfahren zur Erzeugung eines sauerstoffreichen Sauerstoff-Stickstoffgemisches einerseits und eines sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches anderseits aus atmosphärischer Luft. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 9. 5. 04.

21h. H. 35306. Verfahren, um in zur elektrischen Heizung dienender kleinstückiger Widerstandsmasse einen Stromweg geringeren Widerstands herzustellen. R. Hopfelt, Berlin. 6. 5. 05.

21h. P. 17055. Elektrode für elektrische Oefen. E. F. Price, G. E. Cox und J. G. Marshall, Niagara Falls, V. St. A. 21. 3. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen:

Vom 26. April 1906:

1b. M. 27832. Hufeisenmagnet zum Auslesen magnetischer Stoffe aus Haufwerk und dergl. von Hand. 8. 1. 06.

Vom 30. April 1906:

12q. W. 21960. Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure. 2. 11. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 23. April 1906:

21h. 171913. Verfahren zum Betrieb elektrischer Heizvorrichtungen mit kleinstückiger kohlehaltiger Widerstandsmasse. J. I. Bronn, Wilmersdorf bei Berlin. 17. 6. 04.

21h. 171955. Kühlvorrichtung für die Elektrodenfassungen elektrischer Oefen. J. F. Bourgeois, Genf, Schweiz. 26. 8. 04.

22f. 171872. Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink; Zus. z. Pat. 167172. H. W. de Stucklé, Dieuze, Els.-Lothr. 23. 3. 04.

40a. 171809. Amalgamator mit paarweise angeordneten amalgamierten Kupferplatten, zwischen welchen der goldhaltige Schlamm oder dergl. hindurchgeführt wird. B. A. Langridge, Boulder, V. St. A. 10. 1. 05.

40a. 171880. Verfahren zur Darstellung von Kupfer aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen durch Reduktion mit Kohle unter Zusatz von Zuschlägen. P. Weiller, Wien, und A. Weiller, Triest. 6. 4. 04.

40a. 171962. Verfahren zur Fällung von magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlösungen mittels Aetzkalk. Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 3. 9. 05.

Vom 30. April 1906:

12a. 172103. Verfahren zur Ausscheidung fester Körper aus Flüssigkeiten. W. D. Neel, Chicago. 16. 6. 04.

12m. 172070. Verfahren zur Herstellung von porösem Baryumoxyd. H. Schulze, Bernburg. 15. 9. 03.

12o. 172217. Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20. 4. 05.

12q. 172105. Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinizarinen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5. 6. 04.

12q. 172106. Verfahren zur Darstellung einer Di-*o*-anisidindisulfosäure. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 25. 5. 05.

21c. 172221. Flüssigkeitswiderstand mit selbsttätiger Zirkulation der Flüssigkeit. Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. 13. 4. 05.

21h. 172167. Verfahren zur Temperaturregelung bei elektrischen Oefen zur Erzeugung von Stoffen, zu deren Herstellung die Beschickung zum Teil aus Kohle besteht. E. R. Taylor, Penn-Jan, V. St. A. 10. 12. 01.

21h. 172188. Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für chemische Zwecke. Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. 31. 5. 03.

40a. 172128. Verfahren zur Schwefelung von oxydischen Erzen oder dergl., insbesondere von Nickel- und Kobalterzen, unter Zuhilfenahme von Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flussmitteln. J. Savelsberg, Papenburg a. Ems. 21. 1. 05.

48d. 172139. Verfahren zum Härten von Kupfer oder dessen Legierungen mittels Kupfersulfat. Renstrom Tempered Copper Company, Seattle, Washington. 10. 6. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 1. Juni 1906.

Kl. 12b. R. Reiss, Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung eines unlöslichen Aluminiumacetates. Man erhitzt Aluminiumacetatlösungen mit einem Gehalt von mindestens 5% Aluminiumacetat für sich unter Druck oder mit Essigsäure.

Kl. 18b. F. Hatlanek, Kladno. Verfahren zum Entgasen von Metallen, insbesondere Eisen und Stahl mittels eines luftleeren, bezw. luftverdünnten Raumes. Die Temperatur des flüssigen oder breiigen Metalles wird während der Entgasung auf solcher regelbaren Höhe gehalten, dass das Metall ganz oder teilweise geschmolzen bleibt, so dass die Entgasung beliebig lange Zeit vor sich gehen und eventuell durch Bewegung des Metallbades befördert werden kann.

Einspruchsfrist abgelaufen.

Kl. 75a. Chemisch-technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. Verfahren zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten. Die Flüssigkeiten werden in Schaum und die so entstandenen Schaumblasen in immer kleinere übergeführt.

Kl. 80f. Chemisch-technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. Verfahren zum Färben von natürlichen Steinen. Durch Bildung von Niederschlägen in ihnen in der Weise, dass nacheinander Verbindungen, welche sich unter Bildung färbender Stoffe umsetzen, in den Stein unter Anwendung von Vakuum oder Druck gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass solche Lösungsmittel benutzt werden, welche nur den einen, nicht aber den anderen einzubringenden Stoff lösen, die Lösungsmittel verdunstet werden und schliesslich eine Flüssigkeit in den Stein gebracht wird, welche beide Stoffe löst und so die Bildung des Niederschlages veranlasst.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Während der römischen Tagung des Internationalen Chemikerkongresses starb in Meran nach etwa einjährigem schweren Leiden der Privatdozent an der Universität Berlin

Professor Dr. Wilhelm Meyerhoffer

im rüstigsten Alter und viel zu früh für unsere Wissenschaft. Er hat die Kenntnis und Systematik der heterogenen Gleichgewichte durch eine grosse Reihe von Arbeiten entscheidend gefördert und der wissenschaftlichen Welt noch jüngst durch die Neuausgabe der Physikalisch-Chemischen Tabellen und die darin enthaltene ausgezeichnete Zusammenstellung und kritische Berechnung der Löslichkeiten einen unvergesslichen Dienst geleistet. Sein Name wird stets in Ehren gehalten werden.

Münster. Dr. Schellfisch habilitierte sich für Mathematik.

Paris. An Frau M. S. Curie wird ein Lehrstuhl für Physik übertragen.

Rom. Prof. Dr. P. Blaserna (Physik) beging sein 50jähriges Dozentenjubiläum.

Stockholm. Dr. v. Euler-Chelpin wurde zum Professor an der Stockholmer Högskola ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1906.

Die Hauptversammlung findet in den Tagen vom 20. bis 23. Mai in Dresden statt.

Einladung und Tagesordnung ist an die Mitglieder der Gesellschaft versandt. Weitere Exemplare, auch für Nichtmitglieder der Gesellschaft, können von der Geschäftsstelle, Leipzig, Mozart-Strasse 7, bezogen werden.

Um baldige Anmeldung zur Teilnahme an der Versammlung wird auch an dieser Stelle nochmals dringend gebeten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 25. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1065. Grau, August, k. k. Professor und Vorstand der elektrotechnischen Sektion des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien IX, Währinger Strasse 59; durch J. Klaudy.

„ 1066. Wagenmann, Seybel & Co., chemische Fabrik in Liesing bei Wien; durch J. Klaudy.

Adressenänderung.

Nr. 1003. Doermer, jetzt: Hamburg, Klosterallee 53, III.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 18. Mai 1906. Nr. 20. (S. 365—384.)

ÜBER KATHODISCHE VERSTÄUBUNG VON METALLEN IN VERDÜNNTEN GASEN.

Von *V. Kohlschütter* und *Rud. Müller*.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.)

I. Allgemeine Uebersicht.

1. Lässt man in verdünnten Gasen eine elektrische Entladung in der Form des Glimmstroms zwischen Platinelektroden übergehen, so wird das Glas an den der Kathode nächst gelegenen Teilen der Gefässwandung allmählich geschwärzt und schliesslich mit einer schön spiegelnden Schicht überzogen, indem Metall von der Kathode dahin übergeführt wird.

Dass der Glimmstrom derart nach üblicher Ausdrucksweise „seine Kathode zerstäubt", und zwar „aus welchem Metall auch die Elektrode bestehen mag", gibt schon Plücker[1]) in einer seiner ersten Mitteilungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen an Gassiot[2]) bestätigte diese Beobachtung, indem er den von Elektroden aus 14 verschiedenen Metallen fortgeführten „Metallstaub" auf Glasstreifen auffing, und konstatierte dabei, dass nicht alle Metalle gleich leicht verstäuben, da Eisen einen unmerklich geringen, Aluminium überhaupt keinen Beschlag gab.

Die Zerstäubung von Kathoden ist später mehrfach zur Herstellung dünner Metallschichten benutzt worden, nachdem schon Plücker ausdrücklich darauf hingewiesen hatte, dass man „auf diesem Wege über die optischen Eigenschaften möglichst fein zerteilter Metalle eine Reihe von Versuchen machen" könnte. So hat Wright[3]), anscheinend ohne Kenntnis der Arbeiten von Plücker, auf diesem Wege spiegelnde Metallflächen — auch zu einem technischen Zweck — hergestellt; Kundt[4]) und Dessau[5]) haben, von seinen Versuchen ausgehend, die Metallschichten optisch näher untersucht und dabei auch über gewisse Bedingungen der Zerstäubung verschiedener Elektrodensubstanzen Erfahrungen gesammelt; mit dem eigentlichen Vorgang und seiner Erklärung haben sie sich nicht befasst.

2. Ueber die Ursache der Verstäubung äussern sich Wächter[6]), Wiedemann[7]) und besonders Hittorf[8]), von denen namentlich der letztere sie als eine gewöhnliche Verdampfung infolge der hohen Temperatur und des niederen Druckes ansieht, eine Auffassung, die auch von Stark[1]) unter Hinweis auf die riesige kinetische Energie, die die Metallmoleküle an der Kathodenoberfläche von den positiven Ionen übernehmen müssen, vertreten wird.

Demgegenüber kommt Granquist[2]), der am ausführlichsten die Frage der Kathodenzerstäubung behandelt hat, zu dem Resultat, dass die Hittorfsche Ansicht eines in der Hauptsache thermischen Effektes nicht wohl aufrecht erhalten werden kann und dass die Zerstäubung nicht eine durch Temperatursteigerung in der Kathode hervorgerufene sekundäre Erscheinung ist. Der schwedische Forscher, auf dessen Arbeit im folgenden mehrfach zurückzukommen sein wird, konnte nicht feststellen, dass eine der Kathode von aussen beigebrachte Wärmemenge die Zerstäubung beeinflusst, was doch nach der Hittorfschen Auffassung zu erwarten wäre. Er untersuchte im übrigen die Zerstäubung in verdünnter Luft auf ihre Abhängigkeit von Stromstärke und Druck, und fand als wahrscheinliche Beziehung, dass der Gewichtsverlust der Kathode proportional ist dem Energieverbrauch zwischen der Kathode und der sie umgebenden Gasschicht, d. h. dem Produkt aus Stromstärke und Kathodenfall.

Auf ein ganz anderes Gebiet verlegt Berliner[3]) die Erscheinung, indem er die Vermutung ausspricht, dass die Fortführung von Metall verursacht wird durch Entweichen des von der Kathode okkludierten Gases, also ein mehr mechanischer Vorgang sei.

Wiederum anderer Meinung ist Crookes[4]). Nach ihm veranlasst der Stromdurchgang nicht nur die Moleküle des Gases an der Elektrode, sich mit grosser Geschwindigkeit fort zu bewegen, sondern er beeinflusst auch die normalen Schwingungen der Metallmoleküle, so dass einige von ihnen aus dem Bereich der Massenanziehung hinausgelangen, mit den Gasmolekülen von der Elektrode wegfliegen und sich in deren Nähe niederschlagen. Eine elektrostatische Ladung hat hier also denselben Effekt wie Zuführung von Wärme. „This electrical volatisation or

1) Plücker, Pogg. Ann. **103**, 90 (1858); **104**, 116; **105**, 70.
2) Fortschr. d. Phys. 1862, II, 505.
3) Amer. Journ. of Science **13**, 49; **14**, 169 (1877).
4) Wied. Ann. **27**, 59.
5) Wied. Ann. **29**, 353.
6) Wied. Ann. **17**, 909 (1882).
7) Wied. Ann. **20**, 795.
8) Wied. Ann. **21**, 126.

1) Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902.
2) Svensk. Vet. Akad. Förh. **1897**, **1898**, **55**, 709.
3) Wied. Ann. **33**, 291 (1888).
4) Proc. Roy. Soc. **50**, 88 (1891).

evaporation is very similar to ordinary evaporation by the agency of heat." Aus dieser Vorstellung heraus hat Crookes eine grössere Anzahl Versuche gemacht, die namentlich zu einer Vergleichung der bei verschiedenen Metallen unter sonst gleichen Verhältnissen verschiedenen Verstäubbarkeit geführt haben. Auch auf diese Versuche wird unten noch wiederholt einzugehen sein; hier sei nur noch erwähnt, dass Crookes an Aluminimum- und Magnesiumelektroden einen Gewichtsverlust nach der Behandlung mit einem starken Induktionsstrom in Uebereinstimmung mit Gassiot nicht beobachten konnte[1]).

3. Die bisherigen Erörterungen über den Gegenstand sind gekennzeichnet durch eine ausschliesslich physikalische Betrachtungsweise. Der Vorgang der Verstäubung wird angesehen als eine blosse Zustandsänderung des Kathodenmetalls, die Fähigkeit, zu verstäuben als eine physikalische Eigenschaft von der Art der Schmelz- oder Verdampfbarkeit.

Vor etwa Jahresfrist beobachteten wir nun bei der spektroskopischen Untersuchung der sogen. nicht absorbierbaren Reste verschiedener Luftproben und Gesteinsgase, dass die zylinderförmige Aluminiumkathode eines Plücker-Rohres in ziemlich reinem Argon lebhaft verstäubte, während gleichzeitig die Menge des Gases im Rohr sich so weit verringerte, dass nach kurzer Zeit keine Entladung mehr überging[2]). Es fiel uns das auf, da Aluminiumelektroden seit Gassiots Untersuchung für praktisch unverstäubbar gelten und daher mit Vorliebe für die Herstellung von Plücker-Röhren benutzt werden — ein Umstand, dem es wohl zuzuschreiben ist, wenn die hier behandelte Erscheinung den nur gelegentlich mit Spektralröhren arbeitenden Chemikern vielleicht weniger bekannt ist. Ausserdem hatte dasselbe Rohr unter ganz gleichen Verhältnissen vorher mehrfach zur Beobachtung der Spektren von H_2, N_2, He u. s. w. gedient, ohne dass eine Spur von Schwärzung des Glases an der Kathode sichtbar geworden wäre. Im Argon trat sie dagegen mit solcher Sicherheit auf, dass wir sie geradezu zum qualitativen Nachweis dieses Gases benutzen konnten.

Diese zufällige Beobachtung hat den Anstoss zu der folgenden Untersuchung gegeben.

Ob die chemische Natur des Gases, in dem die Verstäubung vorgenommen wird, auf den Vorgang selbst einen Einfluss hat, ist bisher kaum beachtet worden. Nur Granquist erwähnt, dass die Kathode in Luft rascher verstäubt als in Wasserstoff. Im allgemeinen hat man die Art des Gasrestes für gleichgültig gehalten, wofern es sich nicht um die Herstellung reiner Metallspiegel handelte. Im letzteren Falle suchte man die Bildung von Verbindungen des Metalles mit dem Gas durch Anwendung von Wasserstoff zu verhindern; sonst wurde meist mit verdünnter Luft gearbeitet.

Wenn aber die Fortführung von Elektrodenmetall nicht nur von der stofflichen Beschaffenheit des letzteren, sondern auch von der des Gases unter sonst gleichen Bedingungen abhängt, so ist damit die Berechtigung gegeben, den Vorgang unter einem mehr chemischen Gesichtspunkt zu betrachten. Statt einseitig eine „Verstäubung der Kathode" ins Auge zu fassen, wird man sprechen können von einem „kathodischen Angriff der Metalle durch verdünnte Gase" oder dergl.

Es wird sich dann unter Umständen eine Auffassung ergeben, die das Phänomen in ähnlicher Weise der einfachen Verdampfung gegenüberstellt (sie sei nun nach Hittorf eine rein thermische, oder nach Crookes eine „elektrische") wie etwa die „Vergasung" von Nickel durch Kohlenoxyd als $Ni(CO)_4$ der einfachen Verflüchtigung des Metalls durch Erhitzen im Vakuum.

Die Untersuchung nötigt zu einer grösseren Ausdehnung, als ursprünglich angenommen wurde. Der vorliegende Teil enthält die Versuche, die zu einer allgemeinen Orientierung über den Einfluss verschiedener Gase auf die kathodische Verstäubung verschiedener Metalle verhelfen sollten.

II. Untersuchungsmethode.

1. Fig. 132 gibt die benutzte apparative Anordnung schematisch mit ziemlicher Annäherung an die wirklichen Verhältnisse wieder. Einzelne Teile, die in der Figur direkt verschmolzen erscheinen, waren durch eingesiegelte Bleikapillaren verbunden, damit das System weniger starr und zerbrechlich würde.

Das Entladungsgefäss A hat eine Länge von 25 cm, eine lichte Weite von 1,2 cm. Es wird oben und unten durch eingeschliffene Kappen mit Quecksilberdichtungen verschlossen, in denen die in Glasröhren befestigten Elektroden eingekittet sind. Letztere sind einander auf 6 cm genähert. Die Kathodenzuführung war so eingerichtet, dass an ihrem inneren Ende in eine äusserlich mit Glas umschmolzene Platinspirale verschiedene Drahtstücke fest eingesetzt werden konnten und ausserdem durch übergeschobene Röhrchen aus Kapillarglas und eine gut sitzende Hülse aus Glasrohr in ihrer Lage gehalten wurden.

1) Ausser an den besprochenen finden sich Notizen über kathodische Zerstäubung noch an den folgenden Literaturstellen: Mooser, Wied. Ann. **42**, 639; Seitz, Ann. Phys. **6**, 1; Pulnj, Wien. Ber. **81**, II, 864.

2) Ueber eine inzwischen publizierte Notiz zu demselben Gegenstand von Valentiner und Schmidt siehe unten.

Die innere Wandung des Entladungsgefässes war in der Nähe der Kathode durch ein weites Rohr aus dünnem Glas, das für jeden Versuch neu eingesetzt wurde, abgedeckt. Auf ihm wurde das von der Elektrode fortgeführte Metall aufgefangen.

C ist ein Mac Leodsches Manometer, auf dessen Skala 100 Teilstrichen 1 mm Druck entspricht.

Durch das mit dem Hahn c absperrbare Phosphorpentoxydrohr B kann das Entladungsrohr und das Manometer ausgetrocknet werden.

Der Ansatz D dient zur Entnahme von Gas aus den Aufbewahrungsgefässen F und zum Einfüllen in den Apparat. Das Gas gelangt bei geschlossenem Hahn e aus D zunächst in das Reservoir E, wo es mit Pentoxyd in Berührung ist und durch galvanisches Ausglühen mittels einer zwischen starken Zuleitungsdrähten befestigten dünnen Kupferspirale von den letzten Spuren Sauerstoff befreit werden kann.

Der Raum zwischen den Hähnen e und d hat den Zweck, Gas aus dem Reservoir für die Füllung des Versuchsgefässes abzuzapfen.

Eine Füllung des Reservoirs reichte für sämtliche mit dem betreffenden Gas angestellte Versuche aus. Der Raum $D + E$ fasst 152 ccm; 10 ccm Gas, die in F unter Atmosphärendruck stehen, füllen danach E (= 121 ccm) mit einem Druck von 50 mm. Der Versuchsraum $A + C$ enthält 97,7 ccm und muss für die einzelnen Versuche mit Gas von etwa 1 mm Druck gefüllt werden. Aus diesem Ueberschlag ergibt sich, dass die Anordnung ein ausserordentlich sparsames Arbeiten mit Gas gestattet. Dadurch werden nicht nur Versuche mit seltenen Gasen ermöglicht, sondern auch die Verwendung von Gasen in relativ hohem Reinheitsgrad, da man jedesmal nur geringe Mengen darzustellen hat.

2. Zur Erzeugung des Glimmstroms verwendeten wir einen mittelgrossen Funkeninduktor mit Hammerunterbrecher. Der Strom im Primärkreis wurde durch Ein- und Ausschalten von Widerstand nach Kräften konstant gehalten. Wir sind uns der Unvollkommenheit dieser Stromquelle bewusst, doch hatten wir bis jetzt noch keine Gelegenheit, eine Hochspannungsbatterie zu benutzen. Auch ohne dies aber glauben wir, für unsere Versuche hinreichend vergleichbare Stromverhältnisse gehabt zu haben.

Bei einer besonderen Reihe von Versuchen, die indessen für diese Mitteilung noch nicht wesentlich in Betracht kommen, wurde direkt Wechselstrom der Lichtleitung in den Spulen eines Induktoriums transformiert. Hierbei verwendeten wir auch ein anderes, sehr langes Entladungsgefäss, in dem die sich relativ nahe stehenden Elektroden beide aus dem zu untersuchenden Metall bestanden. Ausserdem konnten in ähnlicher Weise, wie das früher bei Versuchen von Berliner geschehen ist, mehrere Röhrchen nacheinander während eines Versuchs über die Elektroden geschoben werden.

3. Ausführung der Versuche. — Nachdem der gesamte Apparat mehrmals vollständig leergepumpt, auf Dichtigkeit geprüft und mit kleinen Mengen des zu benutzenden Gases ausgespült war, wurde das Reservoir E gefüllt. Das Gas wurde — selbstverständlich mit Ausnahme von Sauerstoff — mit der Kupferspirale ausgeglüht und mindestens eine Nacht vor der Ausführung des ersten Versuchs mit dem Pentoxyd in Berührung gelassen. Der übrige Teil des Apparats wurde vor jedem Versuch ebenso mit Gas aus dem Reservoir ausgespült und durch B ausgetrocknet.

Fig. 132.

Zuvor schon war der als Kathode zu verwendende Drahtstift in die Zuführung i eingesetzt und ein gewogenes Auffangröhrchen k in die Entladungsröhre geschoben. Dann wurde B (zur Verringerung des Versuchsraumes) abgeschlossen, die Gasladung eingelassen und der Strom — in der Regel für 30 Minuten — durchgeschickt. Während der Entladung wurde in Intervallen von 2 bis 5 Minuten der Druck am Manometer bestimmt; nach dem Erkalten des

Apparats wogen wir das Einsatzröhrchen mit dem Metallbeschlag zurück.

Die Wägungen wurden auf einer vorzüglichen kleinen Wage ausgeführt, die während der ganzen Zeit unserer Untersuchung zu nichts anderem verwendet wurde. Die einzelnen Wägungen waren, wie zahlreiche Kontrollversuche ergaben, bis auf 0,1 mg vergleichbar.

4. Die zur Verstäubung gebrachten Metalle wurden in Form von Draht verwendet, und zwar in einer Stärke, wie er eben zu haben war. Wir legten weniger Wert auf gleiche Stärke bei allen Metallen, da wir nicht die Metalle untereinander, sondern die Verstäubbarkeit eines und desselben Metalls in verschiedenen Gasen vergleichen wollten. Versuche an demselben Metall wurden daher mit dem gleichen Draht, vielfach sogar mit demselben Drahtstück ausgeführt. Die Metalle waren rein in dem Sinne, dass sie keine analytisch nachweisbaren Mengen fremder Metalle enthielten.

5. Die Gase wurden von vornherein so rein als möglich dargestellt und keiner umständlichen Reinigung unterworfen. Wir arbeiteten mit Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Sauerstoff, Argon.

Wasserstoff entwickelten wir aus Zink und Schwefelsäure in einer Hempelschen Wasserstoffpipette, die vollständig mit ausgekochter Säure gefüllt gewesen war. Er perlte in ein weites, mit alkalischer Permanganatlösung (natürlich mit ausgekochtem Wasser hergestellt!) gefülltes Eudiometerrohr, aus dem er sofort in das mit Quecksilber gefüllte Aufbewahrungsgefäss *F* der Fig. 132 übergeführt wurde. Von Feuchtigkeit und Spuren von Sauerstoff wurde er erst im Reservoir *E* befreit.

Stickstoff wurde aus einer Lösung von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid durch Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt. Nach Lord Rayleigh erhält man so ein von Stickoxyden praktisch freies Gas. Das entwickelte Gas passierte Schwefelsäure und Aetzkali und wurde im Reservoir ausgeglüht und getrocknet.

Sauerstoff wird sehr bequem und rein durch Erhitzen von festem Kaliumpermanganat erhalten.

Helium gewannen wir aus Cleveït durch Erhitzen im Vakuum. Mit Sauerstoff gemischt und über Aetzkali zwischen Platinelektroden gefunkt, zeigte es nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs mit Phosphor oder frischer alkalischer Pyrogallollösung bei der Betrachtung im Plücker-Rohr sein reines Spektrum.

Argon erhielten wir schliesslich ziemlich bequem, indem wir Luft, die nicht erst von Sauerstoff befreit war, aus einem Gasometer mit $CaCl_2$ und H_2SO_4 getrocknet durch ein stark angeheiztes Verbrennungsrohr leiteten, das zunächst ein Gemisch von 3 Teilen CaO (im Vakuum ausgeglüht) und 1 Teil Mg, dann, durch einen Glaswollepfropfen getrennt, Kupferoxyd enthielt. Das austretende Gas fingen wir in einer Hempelschen Quecksilberpipette auf. Der Gasometer und die Trockenvorrichtungen wurden dann durch eine zweite Pipette ersetzt und zwischen beiden trieben wir das Gas, nachdem schon keine Volumenänderung mehr zu beobachten war, noch mehrmals durch das glühende Rohr. Schliesslich sperrten wir das Gas in einer der Pipetten bei glühendem Rohr ab und gaben die relativ kleine, noch im Rohr befindliche Menge Gas verloren.

10 bis 15 ccm Argon sind so rasch zu gewinnen. Auf diese Weise bereitet, zeigte das Gas im Plücker-Rohr zuerst noch ein schwaches Stickstoffspektrum, das aber, nachdem wenige Augenblicke der Strom durchgegangen, vollständig vom Argonspektrum ersetzt war. Eine zweite Portion so abgeschiedenen Argons wurde über Quecksilber von Aetzkali mit Sauerstoff gefunkt; sie erwies sich nur wenig reiner als die erste.

III. Die verschiedene Verstäubung der Metalle.

1. Wie oben angeführt, beobachteten schon die ersten Bearbeiter dieses Gegenstandes, dass nicht alle Metalle als Kathoden des Glimmstroms gleich leicht verstäuben, doch nahm erst Crookes [1]) eine wirkliche Vergleichung vor. Er machte in stark verdünnter Luft Metalldrähte von 0,8 mm Dicke und 20 mm Länge zu Kathoden eines kräftigen Induktionsstroms und bestimmte den Gewichtsverlust. Bei den leicht schmelzbaren Metallen, wie *Sn*, *Cd*, *Pb*, bestand die Kathode aus einem kleinen Porzellannapf von 7 mm Durchmesser, in dem das Metall eingeschmolzen war. Auf diese Weise wurden bei jedem Metall gleiche Oberflächen dem Strom ausgesetzt. Jedesmal vier solcher Elektroden wurden zusammen einer Anode gegenübergestellt und nacheinander durch einen rotierenden Schleifkontakt für gleiche Zeitdauer (etwa 6 Sekunden bei einer Umdrehung) in den Stromkreis gebracht. Von den vier Kathoden bestand eine jedesmal aus Gold, das als Grundlage der Vergleichung diente und dessen Verstäubbarkeit in willkürlicher Einheit gleich 100 gesetzt wurde. Die Anordnung ist beachtenswert für die Beurteilung der Ergebnisse mit Rücksicht auf einen bestimmten Punkt, der unten noch erörtert wird.

Für die Verstäubbarkeit erhielt so Crookes die folgende Reihe.

1) Proc. Roy. Soc. **50**, 88 (1891).

Pd	108,0	*Cd*	31,99
Au	100	*Ni*	10,99
Ag	82,68	*Ir*	10,49
Pb	75,04	*Fe*	5,50
Sn	56,96	*Al*	0
Pt	44,0	*Mg*	0
Cu	40,24		

Wir haben, wie oben schon hervorgehoben wurde, bei unseren Versuchen mit verschiedenen Metallen nicht Elektroden von ganz gleichen Dimensionen verwendet; unsere Resultate bei den verschiedenen Metallen unter sonst gleichen Umständen sind daher nur qualitativ vergleichbar. Dennoch aber erhalten wir, wenn wir die in Stickstoff und Sauerstoff beobachteten Werte heranziehen, annähernd dieselbe Reihenfolge, wie Crookes in Luft. Nur Kadmium fällt mit einem sehr hohen Verstäubungswert aus der Reihe heraus, obgleich gerade dies Metall in der grössten Drahtstärke verwendet wurde und Granquist festgestellt hat, dass der Gewichtsverlust an kleineren Kathoden unter sonst gleichen Bedingungen bedeutender ist als an grösseren.

So wurden aufgefangen bei annähernd gleichen Drucken in gleicher Zeit:

von	*Al*	*Fe*	*Cu*	*Pt*	*Ag*	*Cd*	*Au*	
bei einer Drahtstärke von	0,7	0,7	0,8	0,5	1,0	1,5	0,5	mm,
in Sauerstoff	0	0,4	0,9	2,5	3,6	3,8	3,9	mg,
in Stickstoff	0	0,5	0,8	2,0	2,2	3,0	3,4	„

Eine andere, und zwar übereinstimmende Reihenfolge ergibt sich in Wasserstoff und Helium, eine dritte in Argon. Es wurden fortgeführt:

von	*Al*	*Fe*	*Pt*	*Cd*	*Cu*	*Au*	*Ag*	
in Wasserstoff	0	0,45	0,9	0,9	1,1	1,8	3,0	mg,
in Helium	0	0,5	0,5	1,3	1,5	1,6	2,4	„

von	*Fe*	*Al*	*Pt*	*Cu*	*Au*	*Ag*	*Cd*	
in Argon	0,5	0,6	0,9	1,0	4,1	6,2	147,5	„

2. Granquist hat die Verstäubung von *Pt*, *Au*, *Ag*, *Cu* in verdünnter Luft bei gleicher Stromstärke, aber wechselndem Druck untersucht und gefunden, dass der Gewichtsverlust mit abnehmendem Druck rasch zunimmt, weiter aber, dass die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Verstäubbarkeit verschieden sein kann nach dem Druckgebiet. Bei tieferen Drucken scheint sich auch bei ihm die Reihe nach Crookes zu ergeben.

Wir haben unter unseren Versuchsbedingungen diese Abhängigkeit vom Druck nicht in solchem Maasse beobachten können, dass sie unsere Schlüsse hätte beeinträchtigen müssen. Die Resultate gleichartiger Versuche, wenigstens innerhalb eines bestimmten Druckgebietes, stehen vielmehr in einer besseren Uebereinstimmung untereinander, als wir bei der Verwendung von Induktionsstrom erwartet hätten. Bei Drucken unter $20 \cdot 10^{-2}$ mm dagegen nahm die Menge des aufgefangenen Metalls sehr rasch ab. Dies ist offenbar zurückzuführen auf den bei tiefen Drucken mit steigender Verdünnung stark wachsenden Widerstand der Röhre, denn wie ebenfalls Granquist ermittelt hat, ist der Gewichtsverlust der Kathode annähernd dem Quadrat der Stromstärke proportional. Für die Vergleichung müssen die so erhaltenen Beschläge ausser Betracht bleiben.

3. Crookes hebt hervor, dass die Reihenfolge der Metalle nach ihrer „elektrischen Flüchtigkeit" nicht mit der Reihenfolge nach den Atomgewichten, den Schmelzpunkten oder einer anderen wohlbekannten Konstanten korrespondiert.

Wir glauben indessen, in der Crookesschen Ordnung die Umkehrung der Spannungsreihe der Metalle zu erkennen, mit Abweichungen, die verursacht werden durch die Schmelzbarkeit. Zieht man die leicht schmelzbaren Metalle *Pb*, *Sn*, *Cd* aus der Reihe heraus, so steht nur *Ir* an einer Stelle, an der man es nicht erwarten sollte, wenn die Verstäubbarkeit abnimmt mit zunehmender Tendenz zur Ionenbildung, demgemäss also am grössten ist bei den edlen Metallen, am geringsten bei dem chemisch aktiven von der Art des Aluminiums und Magnesiums. Es muss nochmals hervorgehoben werden, dass die Betrachtung gilt für Luft oder chemisch aktive Gase, zu denen, wie unten noch erörtert wird, hier Stickstoff unbedingt zu rechnen ist. Sie erfordert aber auch hier einige Vorsicht im Hinblick auf eine Erscheinung, die wir mehrfach beobachtet haben und die gerade bei der Versuchsanordnung von Crookes die Ergebnisse unter Umständen wesentlich beeinflussen kann.

Wir müssen sie bezeichnen als „Verstäubungsverzug". Die Fortführung von Elektrodenmetall beginnt mitunter nicht sofort mit der Herstellung des Glimmstroms, sondern tritt erst, nachdem der Strom eine Weile — bis mehrere Minuten — durchgegangen ist, dann aber plötzlich und sehr kräftig, ein. Es war das niemals bei den edlen Metallen zu bemerken, wohl aber in sehr auffallender Weise bei Kadmium in den meisten Gasen und bei Aluminium in Argon. Bei den betreffenden Metallen findet sich unten das Nähere. Wir halten nicht für ausgeschlossen, dass bei der intermittierenden Einschaltung in den Crookesschen Versuchen, bei der die einzelne Elektrode immer nur für wenige Sekunden unter Strom stand, Unstetigkeitserscheinungen der erwähnten Art auftreten und die Vergleichbarkeit stören konnten.

4. Die als Kathoden verwendeten Metalldrähte ragten 1 cm weit aus der Glaskapillare heraus. Das von ihnen fortgeführte Metall schlug sich auf den 1 cm weiten, 5 bis 7 cm

langen Einsatzröhren in der Mitte als ziemlich scharf abgegrenztes, 1,5 bis 2 cm breites spiegelndes Band nieder, das nur an den Rändern mit der charakteristischen Metallfarbe durchsichtig war. Man kann aus der Form des Beschlags schliessen, dass er das gesamte von der Elektrode fortgeführte Metall enthält. Gleichzeitige Wägungen der Kathode in einzelnen Fällen bestätigten diese Annahme.

In Stickstoff und Sauerstoff traten durch Bildung von Verbindungen mehr oder minder intensive Färbungen oder irisierende Ringe auf. Die Intensität der Färbung war bei manchen Metallen, z. B. Kupfer, sehr gross, obwohl die Menge einer Verbindung, wie aus der Druckabnahme hervorging, nur klein sein konnte. Auch in den indifferenten Gasen zeigten sich noch mitunter Farbringe, die in diesem Falle aber wohl Newtonsche waren, gebildet durch Interferenz der an der vorderen und hinteren Metallschicht reflektierten Lichtstrahlen. Hervorgehoben sei noch, dass es unter Umständen zu vollständig irrigen Werten führt, wenn man die Menge eines Beschlags nach seinem Aussehen zu schätzen versucht; sehr geringe Gewichtsmengen bilden häufig einen sehr kräftigen Beschlag, und umgekehrt. — In Wasser und verdünnter Säure lösen sich die Metallschichten in zusammenhängenden Häutchen vom Glase ab; kristallinische Struktur konnten wir an ihnen nicht beobachten.

An den Elektroden selbst waren niemals auch nur Spuren chemischer Veränderung bemerkbar. Soweit sie verstäubten, zeigten sie schöne, frische Metallfarbe und waren durch Korrosion zugespitzt in ähnlicher Weise, wie man es häufig bei anodischem Angriff von Drähten in einem Elektrolyten (z. B. im Silbervoltameter) beobachtet.

5. Unser Hauptinteresse war, zu ermitteln, wie sich ein und dieselbe Metallkathode unter gleichartigen Bedingungen in verschiedenen Gasen verhielte. Die Resultate sind für sieben Metalle in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die im Argon entstandenen Beschläge verursachten intensive Schwärzung des Glases und hatten nicht das gewöhnliche Aussehen des Aluminiums, sondern eher das von dunklem Stahl mit buntem Anlauf. Die Kathode war hier schwach korrodiert. In den anderen Gasen fanden wir sie wohl etwas matter geworden, konnten aber unter dem Mikroskop keinen Unterschied entdecken. Hittorf gibt an, dass Aluminiumelektroden bei der Glimmentladung eigentümlich verändert werden, indem ihre Oberfläche aufgelockert, zu feinen Spitzen und Haaren ausgezogen wird. Wir haben derartiges nicht beobachtet, vermuten aber, dass es sich bei der fraglichen Erscheinung um eine einfache

1. Aluminium. — I. Kathode 0,7 mm dick.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm · 10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	50	62	0
" .	50	30	0
" .	50	86	0
Helium . . .	30	46	0,2 (?)
" . . .	30	35	0
Stickstoff . .	30	23	0
" . .	40	16	0
Sauerstoff . .	30	47	0
" . .	90	80	0,1 (?)
Argon . . .	30	150	0,6
II. Kathode 1 mm dick.			
Helium . . .	30	50	0
Argon . . .	30	141	1,1

Anmerkung. Da *Al*-Elektroden viel Gas abgeben (siehe unten), anderseits eine vorzeitige Verstäubung nicht zu befürchten war, wurde hier bei Stromdurchgang evakuiert.

Oxydation der Luft ausgesetzten Aluminiums handelt, die namentlich am amalgamierten Metall in dieser Form vor sich geht.

Des weiteren hat Hittorf auch in Wasserstoff einen 2 mm starken *Al*-Draht durch den Strom einer 1000 zelligen Batterie verstäubt: der Strom ging nur wenige Sekunden durch, da die Elektroden abtropften. Wir haben transformierten Wechselstrom der Lichtleitung durch ein Entladungsrohr mit Aluminiumelektroden und verdünnter Luft gesandt, in einer Stärke, dass die Drähte nach kurzer Zeit zu Klumpen schmolzen, ohne den mindesten Beschlag von Aluminium auf der Gefässwand zu beobachten.

Eigentümlich war der Verzug und die Unstetigkeit der Verstäubung in Argon. Nachdem wir mehrmals sofortige und regelmässige Spiegelbildung erhalten hatten, blieb bei zwei anderen Versuchen jede Verstäubung etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang aus, trotzdem andere Verhältnisse durchaus nicht ersichtlich waren. Der Beschlag trat dann ganz plötzlich und ziemlich stark auf und betrug in etwa 25 Minuten 0,9 mg.

Die Beobachtung, dass eine zylinderförmige Aluminiumelektrode in Argon zerstäubte, während sie das in den anderen Gasen nicht getan hatte, bildete, wie oben erwähnt, den Ausgangspunkt unserer Untersuchung.

Inzwischen haben Valentiner und Schmidt[1]) gelegentlich der Beschreibung ihrer schönen Methode zur Darstellung von *Ne*, *Kr*, *Xe* und mit Rücksicht auf deren praktische Handhabung angegeben, dass *Al*-Elektroden in Edelgasen stark zerstäuben. Diese Eigentümlichkeit ist bei

---

1) Ann. d. Phys. **18**, 187.

Xenon am stärksten, tritt aber auch bei Helium schon hervor. Bei letzteren haben wir sie nicht sicher feststellen können, doch ist das offenbar nur eine Folge der verwendeten Stromintensitäten. Jedenfalls lässt sich aus den Angaben von Valentiner und Schmidt die höchst wertvolle Erweiterung unserer eigenen Beobachtungen ableiten, dass die Fortführung von Aluminium unter sonst gleichen Bedingungen zunimmt mit dem Atomgewicht des Edelgases.

2. Eisen. — Kathode aus Klaviersaitendraht, 0,7 mm dick.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm·10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	30	35	0,5
Helium . . .	30	94	0,5
Stickstoff . .	30	40	0,5
" . .	30	22	0,1
" . .	30	70	0,6
Sauerstoff . .	30	56	0,4
Argon . . .	30	121	0,5
" . . .	60	108	0,85

3. Kupfer. — Kathode aus Leitungsdraht, 0,8 mm dick.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm·10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	30	52	1,15
Helium . . .	30	54	1,5
Stickstoff . .	30	34	1,0
" . .	30	80	0,8
" . .	60	71	1,7
" . .	30	23	0,6
Sauerstoff . .	30	73	0,9
" . .	30	52	0,95
Argon . . .	30	122	1,0

Die Beschläge in den indifferenten Gasen waren metallblank, mitunter mit irisierenden Ringen; an den Rändern grün durchsichtig. — In Stickstoff und Sauerstoff war das Metall teilweise durch Verbindungen schwarz überdeckt. Wurden solche Röhrchen vollständig in ausgekochter verdünnter Säure untergetaucht, so löste sich der Beschlag zunächst als schwarze Haut ab, die allmählich metallblank wurde. Die Flüssigkeit gab mit Ferrocyankalium nur eben eine Rosafärbung. Aus allem geht hervor, dass der Beschlag hauptsächlich aus Metall bestand. Die Beobachtung der Druckänderung bei der Entladung bestätigt das (siehe unten).

Die Kathode war immer absolut metallblank.

4. Silber. — Kathode reiner Draht von 1 mm Stärke.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm·10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	30	48	3,1
" .	30	49	2,95
Helium . . .	30	44	2,4
Stickstoff . .	30	36	2,2
" . .	30	136	1,9
Sauerstoff . .	30	42	3,6
Argon . . .	30	85	6,2
" . . .	30	66	3,4
" . . .	30	62	4,2

Schöne spiegelnde Beschläge; an den Rändern tiefblau durchscheinend.

5. Kadmium. — Kathode 1,5 mm stark.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm·10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	30	72	0,9
Helium . . .	30	41	1,3
Stickstoff . .	30	54	3,0
" . .	6	55	3,1
Sauerstoff . .	30	35	3,8
Argon . . .	30	67	147,5

Kadmium zeigte höchst auffällig den „Verstäubungsverzug", besonders in Stickstoff und Sauerstoff.

In Sauerstoff trat 6 Minuten lang kein Beschlag auf, obwohl die geringsten Mengen hier sofort sichtbar werden. Die Verstäubung setzte dann schwach ein, wurde nach weiteren 4 Minuten sehr lebhaft und hörte augenscheinlich nach $2^1/_2$ Minuten auf.

In Stickstoff spielte sich der Vorgang ähnlich ab. Die Verstäubung erfolgte in dem ersten der oben angeführten Versuche nach 2 Minuten plötzlich, man könnte sagen explosionsartig, und der Beschlag vermehrte sich nach 5 Minuten anscheinend nicht weiter. Um das zu kontrollieren, wurde der zweite Versuch, der sich genau ebenso anliess, nach 6 Minuten abgebrochen, wobei, wie oben ersichtlich, in der Tat die gleiche Menge Beschlag erhalten wurde [1]).

Auf die ganz abnorm grosse Verstäubung in Argon sei noch besonders hingewiesen. Die Kathode war auch in diesem Fall nicht etwa abgeschmolzen, sondern zu einer scharfen Spitze abgefressen. In den anderen Gasen waren die

1) Das Aufhören der Verstäubung hängt wohl mit der sie begleitenden starken Druckverminderung (siehe unten) zusammen, so dass dem *Cd* für die Vergleichung mit anderen Metallen jedenfalls ein viel grösserer Wert der Verstäubbarkeit zugeschrieben werden musste als oben (III, 1) geschehen.

Kanten der Schnittfläche vollständig scharf geblieben.

6. Platin. — Kathode 0,5 mm dick.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm · 10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	30	61	0,9
Helium . . .	30	34	0,5
Stickstoff . .	30	55	2,0
,, . .	45	133	2,6
,, . .	70	17	1,0
Sauerstoff . .	30	24	1,4
,, . .	30	53	2,4
,, . .	40	60	3,7
Argon . . .	30	70	0,9
,, . . .	30	79	0,8

7. Gold. — Kathode 0,5 mm stark.

	Stromdauer in Minuten	Anfangsdruck in mm · 10⁻²	Beschlag in mg
Wasserstoff .	30	66	1,8
Helium . . .	30	42	1,6
,, . . .	30	69 (?)	2,0
Stickstoff . .	30	67	3,4
,, . .	30	16	1,2
Sauerstoff . .	30	59	3,9
,, . .	30	36	3,1
Argon . . .	30	101	2,4
,, . . .	30	56	4,1

6. Fassen wir das Ergebnis dieser Versuche kurz zusammen, so erkennen wir einen unzweifelhaften Einfluss der Natur des Gases auf die Kathodenverstäubung, und zwar einen Einfluss, der spezifisch ist für jedes Gas und jedes Metall, d. h. wir erhalten nicht bei allen Metallen dieselbe Reihenfolge der Gase nach ihrer Fähigkeit, die Kathode anzugreifen.

Aluminium verstäubte nicht in H_2, O_2, N_2 und *He*, wohl aber in *Ar*. Nach der hierher gehörenden Beobachtung von Valentiner und Schmidt ist die Fähigkeit, die *Al*-Kathode anzugreifen, den Edelgasen überhaupt eigentümlich und nur gradweise verschieden, dergestalt, dass sie von *He* zu *Xe* und steigendem Atomgewicht zunimmt.

Bei Eisen war keine wesentliche Verschiedenheit der immer geringen Verstäubung in den verschiedenen Gasen zu bemerken; ebenso scheint sie bei Kupfer höchstens in *He* eine geringe Steigerung zu erfahren.

Silber gab einen auffallend schweren Beschlag in *Ar*. Die Reihenfolge der Gase nach der Grösse der Verstäubung, die sie veranlassen, ist im übrigen *N*, *He*, *H*, *O*, *Ar*.

Bei Platin ist die Fortführung von Metall relativ gering in *He*, *H*, *Ar*, grösser in *N* und *O*.

Gold gibt die Reihe *He*, H_2, *N*, *O*, *Ar*.

Kadmium, dem wohl wegen seiner niederen Schmelztemperatur eine Sonderstellung zugewiesen werden muss, zeigte eine regelmässige Steigerung in *H*, *He*, *N*, *O*, um in *Ar* wieder einen unverhältnismässig grossen Beschlag zu geben.

IV. Die Aenderung des Gasdruckes während des Verstäubens.

1. Wir haben unsere Untersuchung hauptsächlich unternommen, weil wir vermuteten und nachweisen zu können hofften, dass bei der kathodischen Verstäubung chemische Vorgänge zwischen Metall und Gas eine wesentliche Rolle spielten.

Fig. 133.

Fig. 134.

Aus diesem Grunde haben wir von vornherein die Konzentrationsänderung des letzteren

während der Glimmentladung aufmerksam verfolgt.

Es ist jedem, der häufiger mit evakuierten Röhren arbeitet, bekannt, dass beim Durchgang von Entladungen der Druck allmählich bis zur vollständigen Unterbrechung des Stromes abnehmen kann. Schon Plücker[1]) hat in einem besonderen Fall auf den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Ueberführung von Elektrodenmetall zur Gefässwand hingewiesen. In einer mit SO_2 gefüllten Röhre hörten die charakteristischen Entladungserscheinungen allmählich auf, indem das Gas verschwand; beim Anwärmen des Platinbeschlages kamen sie jedoch wieder zum Vorschein. „Die schweflige Säure hatte sich durch Wiedervereinigung ihrer Bestandteile von neuem gebildet. Diese hatten sich mit dem Platin in wenig stabiler Weise verbunden und durch Einwirkung der Wärme von diesem wieder getrennt." Ganz Analoges beobachteten wir mit Aluminiumelektroden in Argon; ebenso nimmt nach Valentiner und Schmidt der Druck in *Xe* bis zum völligen Vakuum ab, während Erwärmen der *Al*-Spiegel für kurze Zeit wieder das Gas frei macht. Nach Crookes[2]) gelingt die Reinigung des Argonspektrums von Stickstoffbanden dadurch, dass bei der „elektrischen Verdampfung" der Platinkathode rückständiger Stickstoff von dem fein zerteilten Metall absorbiert wird. Aehnliche Erfahrungen anderer Beobachter liessen sich noch mehrfach anführen.

Wie sich der Druck mit der Stromdauer änderte, war uns auch deshalb wertvoll zu wissen, weil die Stetigkeit der entsprechenden Kurven eine gewisse Gewähr zu geben scheint für die annähernde Konstanz des durchgeschickten Stromes. Wenigstens machten sich notorische Störungen der letzteren durch Unregelmässigkeiten am Unterbrecher sofort ausserordentlich bemerkbar.

2. Die Fig. 133 bis 139 geben unsere Beobachtungen wieder. Es ist immer nur eine Druckreihe für dasselbe Gas eingetragen, auch wo wir im Besitz mehrerer sind, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen. Die an das Ende jeder Kurve gesetzte Zahl bedeutet die Menge des bei dem Versuch aufgefangenen Metalls in Milligramm.

Die erhaltenen Kurven sind für jedes Metall und Gas durchaus charakteristisch und werden unter gleichen äusseren Bedingungen immer wieder erhalten. Wir wurden daher z. B. in einem Fall auf das Eindringen von Luft in das mit Wasserstoff gefüllte Reservoir sofort durch den Gang der Druckwerte aufmerksam und konnten die entsprechende Versuchsreihe verwerfen. Jedoch bemerken wir ausdrücklich, dass die Druckverhältnisse während der Zerstäubung, namentlich auch unter Verwendung von konstantem Gleichstrom, von uns noch zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden sollen. Eine solche gestaltet sich ziemlich schwierig, da sehr verschiedene Einflüsse, die die Menge eines stromdurchflossenen verdünnten Gases verändern, gesondert werden müssen.

Kupfer

Fig. 135.

Silber

Fig. 136.

Cadmium

Fig. 137.

Es muss sich dabei herausstellen, ob die beobachteten Kurven, sobald sie ihren charakteristischen Verlauf angenommen haben, als Resultanten verschiedener Komponenten zu betrachten sind oder ob tatsächlich, wie es vielfach den Anschein hat, ein Vorgang so weit überwiegt, dass nur er zum Ausdruck kommt. Im Zusammenhang damit steht die Frage, ob die Verstäubung, konstante Bedingungen vorausgesetzt, gleich ist für gleiche Zeit, also ähnliche Verhältnisse aufweist, wie sie Faradays Gesetz

1) Pogg. Ann. **105**, 70 (1858).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 370.

etwa für den Angriff der Anode in einem Elektrolyten statuiert. Wir haben in dieser Richtung schon eine Anzahl Versuche auf beiläufige Beobachtungen hin unternommen, die es zweifelhaft erscheinen lassen.

3. Aenderungen des Druckes während der Glimmentladung in einem Gas können sich in doppelter Richtung bemerkbar machen, indem sich die Menge des vorhandenen Gases entweder vermehrt oder vermindert.

Für beides bestehen verschiedenartige Ursachen.

Eine Zunahme kann zunächst veranlasst werden dadurch, dass letzte Reste von Gas und Feuchtigkeit an den Gefässwänden durch Erwärmung oder Auftreffen der Kathodenstrahlen losgelöst werden. Wie letztere scheinen namentlich auch die an die Gefässwände, bezw. Auffangröhrchen geworfenen Metallbeschläge zu

Fig. 138.

Fig. 139.

wirken. Sodann setzt die elektrische Strömung namentlich aus der Kathode unter Umständen beträchtliche Mengen Gas in Freiheit. Das häufige rasche Ansteigen der Druckkurven in den ersten 3 bis 5 Minuten ist hauptsächlich hierauf zurückzuführen [1]). Die dadurch bewirkte Aenderung in der Zusammensetzung des Versuchsgases scheint auf den ersten Blick alle Schlüsse auf die Abhängigkeit der Verstäubung von der Natur des Gases zu gefährden, jedoch hat sie sich für die bisher doch mehr qualitative Vergleichung als nicht so störend herausgestellt.

Das entwickelte Gas ist, wie immer spektroskopisch festgestellt wurde, fast nur Wasserstoff, der an sich ja meist eine geringe Verstäubung veranlasst und neben dem, wie aus Versuchen mit Luft-Wasserstoffgemischen hervorgeht, das wirksamere Gas sich immer zur Geltung bringt.

Von Interesse scheint uns auch die Feststellung, dass während der Gasabnahme selbst die Verstäubung geringer ist als nach ihrer Beendigung, gerade im Gegensatz zu der Ansicht von Berliner, nach der das Gas aus der Kathode das Metall mitreissen soll.

4. Das so von der Kathode abgegebene Gas wird gewöhnlich als in den Metallen okkludiert betrachtet. Ueber dessen Menge hat in jüngster Zeit Skinner [1]) Versuche angestellt, die sich teilweise mit den unseren berühren. Er trug die Druckzunahme, die verschiedene Metalle als Kathode bei der Glimmentladung mit konstantem Strom in Wasserstoff und Helium durch Abgabe von Wasserstoff verursachen, als Funktion der Zeit auf und findet so (bei Beobachtung über 15 Minuten), dass bei Aluminium und Magnesium die beobachteten Druckwerte sich einigermaassen der Geraden nähern, die die Geschwindigkeit der Gasentwicklung aus den Elektroden wiedergeben würde, wenn für sie das Faradaysche Gesetz gilt. Bei den übrigen Metallen wird zu Anfang ein Ueberschuss von Gas abgegeben, dann folgt die Zunahme kurze Zeit dem Faradayschen Gesetz und sinkt schliesslich auf einen verschwindenden Betrag: Der Druck erreicht in Wasserstoff und Helium einen konstanten Maximalwert.

Unsere Druckkurven zeigen bei den Edelmetallen in denselben Gasen durchaus den gleichen Gang, wie ihn Skinner beobachtete. In anderen Fällen nehmen sie einen auffallend linearen Verlauf, wie er für eine Gasentwicklung nach dem Faradayschen Gesetz charakteristisch sein würde. Leider sind wir nicht im stande, die einer solchen entsprechenden absoluten Werte zu berechnen, da wir unsere Strom-

---

1) Die Erwärmung des Gases beim Stromdurchgang war von so geringem Einfluss auf den abgelesenen Druck, dass sie ausser Betracht bleiben konnte.

1) Physik. Zeitschr. 6, 610 (1905).

stärke nicht messen konnten; wir zweifeln jedoch nicht, dass sie sich in Uebereinstimmung mit den tatsächlich beobachteten erweisen würden. Gleichwohl halten wir die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für die Glimmentladung in Gasen nicht für wahrscheinlich in dem Sinne, wie sie Skinner aufstellt, nämlich dass analog dem Vorgang in flüssigen Elektrolyten der Strom von Gasatomen aus der Elektrode getragen wird. Wir vermuten vielmehr eine andere Ursache für die beobachtete Uebereinstimmung.

Der geradlinige Verlauf der Druckkurven zeigt sich bei *Al*, *Fe*, *Cd*, und zwar vor allem bei Wasserstoff-Füllung. Nimmt man nach Skinner noch *Mg* hinzu, so handelt es sich hier um lauter chemisch aktive Elemente, die sich schon an der Luft verändern und oberflächlich, wie allbekannt, mit Hydroxyd überziehen. Besonders reines Aluminium zeigt diese Eigentümlichkeit ja in dem Maasse, dass das Metall überhaupt nur durch eine schützende Haut von Oxyd oder Hydroxyd vor vollständiger Zerstörung bewahrt wird. Durch Abätzen der schützenden Haut (z. B. mit Quecksilberchlorid) kommt die chemische Energie des Metalls voll zur Wirkung, indem zusehends feine Fäden von Oxyd, bezw. Hydroxyd daraus hervorwachsen.

Wir nehmen nun an, dass die regelmässig ansteigende Druckzunahme durch nichts veranlasst wird als eine Elektrolyse dieser Hydroxyde, die dann natürlich Wasserstoff in einer durch das Faradaysche Gesetz geregelten Menge liefern muss, während auftretender Sauerstoff durch das Metall gebunden bleibt. Der Prozess ist ganz ähnlich dem, der sich in den Nernstschen Glühkörpern abspielt. Dass er vorwiegend an der Kathode auftritt, entspricht deren höherer Temperatur. Dass eine Elektrolyse dieser Art an der Elektrodenoberfläche des Glimmstroms vor sich gehen kann, bedarf keines Beweises. Schon Faraday hat ausgeführt, dass an jeder Stelle eines Stromkreises, wo die Leitung durch einen Leiter zweiter Klasse übernommen wird, der Transport von Elektrizität unter Zerlegung des Elektrolyten erfolgt. Nichts anderes aber ist an der mit Hydroxyd überzogenen Aluminiumelektrode der Fall.

Wir werden auf diese Hypothese noch zurückkommen. Sie würde vor allem die ganz beträchtlichen Mengen von Wasserstoff erklären, die aus einer Aluminiumelektrode in Freiheit gesetzt werden. Wir haben mit unpolierten Aluminiumelektroden in Wasserstoff stundenlange Versuche ausgeführt, deren Ergebnis Fig. 140 veranschaulicht. Das Aluminium wurde während derselben nicht wieder der Luft ausgesetzt; das entwickelte Gas wurde wiederholt abgepumpt unter Stromdurchgang und immer wurde wieder das gleiche lineare Ansteigen des Drucks beobachtet.

Vor *I* war das Gefäss mehrmals mit H_2 ausgespült und damit beschickt. Zwischen *I* und *II* und *III* wurde unter ständigem Stromdurchgang gepumpt. Zur Aufnahme von *IV* wurde mehrmals unter Funken mit Wasserstoff ausgespült und dann aufgefüllt.

5. Die Verminderung des Gasdruckes während der Glimmentladung wird in einer ausführlichen Arbeit von Willows[1]) über diesen Gegenstand hauptsächlich zurückgeführt auf eine chemische Bindung des Gases durch das Glas der Gefässwände.

Diese „Selbstevakuation“, die das bekannte Hartwerden der Röntgenröhren verursacht, tritt erst mit tieferen Drucken sehr stark hervor, und es ist fraglich, ob wir mit diesem Faktor bei

Fig. 140.

unseren Versuchen wesentlich zu rechnen hatten; jedenfalls wirkt er höchstens als Komponente und kommt in unseren Beobachtungen nirgends rein zum Vorschein.

Deutlicher und wichtiger sind chemische Reaktionen des Gases entweder mit den Elektroden oder dem fortgeführten Elektrodenmetall. Reaktionsfähige Gase sind hierfür Sauerstoff und Stickstoff, welch letzterer sich auch hier, in Uebereinstimmung mit vielen neueren Beobachtungen, durchaus nicht als das indifferente Gas erweist, für das man ihn früher hielt. Der chemische Vorgang spielt sich beim Aluminium vielleicht an der Kathode selbst ab, bei den anderen vermutlich am fortgeführten Metall. In jedem Fall äussert er sich in einem charakteristischen Abfall der Druckkurve, der bei Kadmium, entsprechend der oben besprochenen explosionsartigen Verstäubung in Sauerstoff und Stickstoff sehr steil ist.

Wie weit für die Verringerung der Gasmenge in einem Entladungsrohr blosse Okklu-

1) Phil. Mag. [6], 1901, I, 503.

sion und Adsorption in Betracht zu ziehen ist, können wir nicht entscheiden. Eine solche setzt man an Stelle chemischer Wirkung vorwiegend da, wo man nicht geneigt ist, die Bildung von Verbindungen anzunehmen, wie bei den Edelgasen.

Dass auch in diesen der Druck während der Entladung abnehmen kann, haben wir oben schon angeführt, ebenso, dass das verschwundene Gas dabei vom Beschlag aufgenommen wird. Die von Crookes zur Reinigung des Argonspektrums benutzte Bindung von Stickstoff durch verstäubendes Platin müssen wir nach unseren Beobachtungen auf eine chemische Reaktion zurückführen. Für ganz unwahrscheinlich halten wir, entgegen vielen Angaben, dass die Elektroden während der Glimmentladung Gas durch Okklusion aufnehmen.

Wir haben bei unseren Versuchen die Wirkung einer „Adsorption" nicht einigermaassen isoliert beobachten können. Der schliesslich immer horizontale Verlauf der Druckkurven der Edelgase auch bei den stark verstäubenden Metallen deutet im allgemeinen nicht darauf hin, dass ein solcher stattfinde, höchstens Andeutungen finden sich bei Gold in Wasserstoff, Platin in Helium. Im Einklang damit steht die Angabe von Skinner, dass der Druck einen konstanten Maximalwert erreicht. Es ist aber sehr möglich, dass die horizontale Druckkurve als Resultante einem stationären Zustand entspricht. Für Aluminium in den Edelgasen z. B. möchten wir das jedenfalls annehmen. Von welcher Art freilich das Gleichgewicht ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

6. Zusammengefasst beobachteten wir als charakteristisch einen dreifach verschiedenen Druckverlauf während der Verstäubung:

a) Scharf lineare Zunahme, besonders in Wasserstoff, bei *Al*, *Cd*, *Fe*, die wir als Folge einer elektrolytischen Zerlegung oberflächlich den Metallen anhaftender Hydroxyde ansehen; sie ist verbunden mit keiner oder nur geringer Fortführung von Metall.

b) Ziemlich starke Abnahme; sie zeigt sich in Sauerstoff und Stickstoff, und zwar bei allen untersuchten Metallen in annähernd gleicher Weise und ist ein hauptsächlich chemischer Effekt. Parallel geht, mit Ausnahme von Aluminium, durchweg starke Verstäubung.

c) Konstanz des Druckes nach kurzer Zeit, hauptsächlich bei den edlen Metallen in edlen Gasen oder Wasserstoff; sie erweckt den Eindruck eines Gleichgewichtszustandes. Meist ist sie begleitet von kräftiger Verstäubung.

Ueber die Natur des Verstäubungsvorganges wird man nach den bisherigen Beobachtungen noch mit Vorsicht eine Ansicht äussern.

Zweifellos scheint uns jedoch, dass die Erscheinung abhängig ist von der stofflichen Beschaffenheit beider in Betracht kommenden Komponenten, Metall und Gas, und dass infolgedessen chemische Prozesse im Spiele sind.

In dieser Ansicht werden wir bestärkt durch die Aufklärung, die Haber und Sack[1]) für die Kathodenzerstäubung in Alkalilauge gebracht haben, indem sie als primären Effekt die Bildung eines Natrides u. s. w. des Kathodenmetalls nachwiesen, das weiterhin in der Elektrolytflüssigkeit unter Zerstäubung, d. h. Abscheidung fein verteilten Metalls zerfällt.

Setzt man also auch hier eine chemische Reaktion voraus, so liegt wohl die Vorstellung am nächsten, dass sie in der Bildung flüchtiger, endothermischer Metall-Gasverbindungen besteht. Solche müssen sich nach der Theorie bei hoher Temperatur bilden und mit steigender Temperatur immer beständiger werden. Man braucht in dieser Hinsicht nur an die gegenwärtig viel erörterten Verhältnisse bei NO, O_3 u. s. w. zu erinnern.

Berücksichtigt man die hohe „elektrische" Temperatur, d. h. die ungeheure kinetische Energie, mit der im Glimmstrom Gasatome oder -moleküle als Ionen auf die Kathode zufliegen, so sind wohl die Bedingungen zur Bildung solcher Verbindungen gegeben; ihre Menge wird für dasselbe Gas zunehmen mit der Stromstärke, ihre Beständigkeit mit dem Kathodenfall, denn der in diesem frei durchlaufenen Spannungsdifferenz verdanken die Gasionen ja ihre elektrische Temperatur.

Die Folgerung ist aber nichts anderes als das Resultat der Untersuchung von Granquist: Der Gewichtsverlust der Kathode in verdünnter Luft ist proportional einerseits der Stromstärke, anderseits dem Kathodenfall.

Mit der Abkühlung auf die im Vergleich zur elektrischen Temperatur von Ionen kleine absolute Temperatur neutraler Teilchen zerfallen die Verbindungen rasch, indem das Metall sich niederschlägt, das Gas in den Gasraum zurückgeht. Nur Spuren oder Reste solcher Verbindungen sind es vielleicht, die hierbei konserviert werden, in die Metallbeschläge übergehen und die „Druckverminderung durch Adsorption" bewirken, wenn nicht die Möglichkeit zur Bildung bestimmter chemischer Verbindungen existiert, wie bei Stickstoff und Sauerstoff.

Thomsen[2]) hat vor Jahren ausgesprochen, dass, wenn Heliumverbindungen entstehen

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 286 (1903). — Wir stimmen auch der Deutung bei, die Haber (Z. f. Elektroch. **11**, 660) der von Müller und Lucas beobachteten Verstäubung von Tellur in Säure gibt.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 112.

können, diese zweifellos endotherm sein werden. Es schien sich nun — und das war der eigentliche Anlass unserer Beschäftigung mit dem Gegenstand — bei der Untersuchung der kathodischen Zerstäubung die Möglichkeit zur Darstellung oder wenigstens zum Nachweis von Verbindungen der Edelgase zu bieten, womit frühere, in dieser Richtung liegende Bestrebungen des einen von uns [1]) wieder aufgenommen werden sollten.

Unsere Gedanken begegnen sich hier mit Ueberlegungen, von denen ganz neuerdings Cooke [2]) ausging, als er auf Ramsays Veranlassung die Dampfdichte von leicht flüchtigen Metallen in einer Atmosphäre von Argon und Helium bei 1200 bis 1300° bestimmte, um aus höheren als den theoretischen Werten für die Dampfdichte Anzeichen von chemischer Reaktion des Metalls mit dem Gas zu gewinnen. In der Tat zeigten sich bei Kadmium in Helium und Zink in Argon solche Abweichungen, die auf Neigung zu chemischer Verbindung hindeuten.

1) Lieb. Ann. **317**, 158 (1901).
2) Proc. Roy. Soc. **77**, 148 (1906).

Wenn die kathodische Verstäubung wirklich so zu verstehen ist, wie es eben skizziert wurde, so ist die Fähigkeit zu chemischer Reaktion mit den inaktiven Gasen bei den Metallen noch viel allgemeiner und nur eine Frage der Temperatur.

Aus der kinetischen Energie der Ionen an der Kathode im Glimmstrom lässt sich für diese eine absolute Temperatur bis $1,8 \cdot 10^6$ berechnen, während bei den Versuchen von Cooke nur eine solche von $1,3 \cdot 10^3$ in Anwendung kam. Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, dass für die Bildung jener endothermen Verbindungen nur diese höchsten Temperaturen in Frage kommen, da bei ihnen keine zusammengesetzten Gebilde irgend welcher Art mehr existenzfähig sein dürften.

Wir werden uns mit der kathodischen Metallverstäubung noch weiterhin beschäftigen, in Rücksicht sowohl auf das eben erörterte Problem, wie auf das Verhalten anderer, namentlich auch einfach zusammengesetzter Gase. Zuvor werden wir in einer demnächst zu veröffentlichenden Mitteilung die Resultate wiedergeben, die wir mit elektrisch glühenden Drähten in verschiedenen verdünnten Gasen erhalten haben.

(Eingegangen: 27. März.)

STUDIEN ÜBER DIE WIRKUNG DER DEPOLARISATOREN. I.

Von *Fritz Weigert*.
(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Es sollen an dieser Stelle die Resultate einer Untersuchung [1]) über die Wirkung einiger nicht unendlich schnell reagierender Depolarisatoren mitgeteilt werden, welche im Winter 1905/06 auf Anregung von Herrn Professor Nernst ausgeführt wurde. Die besonders von Nernst und seinen Schülern untersuchten Reststromerscheinungen wurden an polarisierten Platinelektroden in schwefelsaurer Lösung studiert, welcher verschiedene Oxydations- und Reduktionsmittel zugesetzt waren. Die Versuchsanordnung war eine ähnliche wie die von Nernst und Merriam [2]) beschriebene und später von Sackur [3]) angewandte Methode, die Erscheinungen an einer schnell rotierenden Spitzenelektrode zu verfolgen, ein Verfahren, welches dieselben leicht experimentell zu reproduzieren gestattet.

Das den Versuchen zu Grunde liegende Reststromprinzip sei in wenigen Worten erläutert. In den folgenden Ausführungen soll lediglich der Potentialsprung an der Platinelektrode berücksichtigt werden [1]). Die andere Elektrode, als welche eine konstante reversible Elektrode (Cu in $CuSO_4$ als Kathode; Zn in $ZnSO_4$ als Anode in einer porösen Zelle) verwendet wurde, und der stets sehr kleine Widerstand der Zelle sind für dieselben von keiner Bedeutung.

Die Platinspitze werde durch eine angelegte Spannung auf das Potential ε_h gebracht. Es stellt sich dadurch an derselben ein Wasserstoffdruck ein, welcher durch die Formel:

$$\varepsilon_h = \varepsilon_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{H_2}{H^{\cdot 2}} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zu berechnen ist. Als kathodischer Depolarisator sei in der sauren Lösung Sauerstoff zugegen. Falls die Geschwindigkeit der Wasserbildung an der Elektrodenoberfläche so gross ist, dass der Depolarisator fast vollkommen verbraucht wird, so ist die Fortdauer der Depolarisation und somit auch des Stromes lediglich durch die relativ langsame Nachlieferung des Depolarisators durch Diffusion aus dem Innern der Elektrolyten geregelt.

Eine Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Stromstärke unter Be-

1) Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905).
3) Ebenda **54**, 651 (1905).

1) Bei der experimentellen Bearbeitung wurde der Potentialsprung an der rotierenden Elektrode gegen eine $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid 2$ n. H_2SO_4-Elektrode gemessen.

rücksichtigung der Diffusion lässt sich auf Grund folgender Betrachtungen aufstellen.

Wenn mit $[H_2]$ die Konzentration des Wasserstoffes, mit $[O_2]_{El}$ diejenige des Sauerstoffes in der Elektrodenoberfläche bezeichnet wird, so ist die Stromstärke proportional der pro Zeiteinheit gebildeten Wassermenge zu setzen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dann:

$$i = K[H_2]^2[O_2]_{El} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In der Konstanten K sei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in der Elektrodenoberfläche, der Verteilungskoëffizient des Wasserstoffes zwischen Elektrode und Elektrolyt, das elektrochemische Aequivalent F und die Oberfläche der Elektrode o enthalten. Anderseits wird der Strom durch Nachdiffusion des Depolarisators aus der Lösung, in welcher die Konzentration $[O_2]_{Lsg}$ herrscht, an die Elektroden-

Fig. 141.

oberfläche aufrecht erhalten[1]). Wenn D den Diffusionskoëffizienten des Depolarisators, δ die Dicke der Diffusionsschicht, n die Wertigkeit der Reaktion bedeutet, ist

$$i = \frac{DonF}{\delta}([O_2]_{Lsg} - [O_2]_{El}) \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus (2) und (3) ergibt sich ganz allgemein die Beziehung:

$$i = \frac{DonFK[H_2]^2[O_2]_{Lsg}}{DonF + K[H_2]^2\delta} \quad . \quad . \quad (4)$$

Falls der Faktor $K[H_2]^2$, welcher die Geschwindigkeit der Reaktion bedingt, klein gegen das Diffusionsglied $DonF$ ist, geht der Ausdruck (4) über in (2), welcher identisch mit dem u. a. von Haber und Russ[2]) geprüften logarithmischen Ausdruck ist.

1) Von dem durch Diffusion des H_2 in die Lösung und vielleicht in das Innere der Elektrode bedingten Anteil des Reststromes soll hier abgesehen werden, da die Stärke desselben gegen den durch die Reaktion bedingten Anteil zu vernachlässigen ist.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 257 (1904).

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{i}{C_M} - \text{konst.} \quad . \quad . \quad (5)$$

Wenn $K[H_2]^2$ sehr gross ist, geht (4) in die von Nernst aufgestellte einfache Reststromformel über.

$$i = \frac{DonF}{\delta}[O_2]_{Lsg} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Durch Berechnung von i aus (4) in Verbindung mit (1) lässt sich eine Beziehung zwischen i und ε_h finden, die sich graphisch stets als eine stufenförmige Kurve darstellen lässt. In Fig. 141 sind einige solcher Kurven bei beliebig angenommenen Konzentrationen[1]) des Sauerstoffes unter Verwertung verschiedener Zahlenwerte für K aufgetragen.

Auf der Abscissenachse sei der Potentialsprung ε_h in Volt an der Platinelektrode, auf der Ordinate die Stromstärke in beliebiger Einheit gezählt. Der Verlauf der theoretischen Kurve ist also folgender: Beim Oxydationspotential des Depolarisators von der Konzentration $[O_2]_{Lsg}$ ist die Stromstärke $i = 0$, steigt dann logarithmisch sehr flach an[2]), geht in ein steiles Uebergangsgebiet über, in welchem in unmittelbarer Elektrodennähe die Lösung verarmt, tritt dann in das charakteristische, von ε_h unabhängige horizontale Reststromgebiet ein[3]), um bei einem durch die $H^{\cdot}$-Konzentration definierten Potential steil aufzusteigen, während Wasserstoff unter Atmosphärendruck entweicht[4]).

Die Lage des steilen Anstieges der Kurve ist durch den Zahlenwert von K gegeben. Je kleiner K[5]) wird, um so näher rückt er zum Wasserstoffpotential, so dass bei sehr langsam wirkenden Depolarisatoren der obere horizontale Teil der Kurve sehr klein ist oder gar nicht erreicht wird. Es erscheint nicht nötig, eine Aenderung der katalytischen Eigenschaften der Platinoberfläche bei einem bestimmten Potential anzunehmen, um das scharfe Ansteigen der Reststromkurven bei nicht unendlich rasch reagierenden Depolarisatoren erst in einem ge-

1) In der Formel (4) kommt die Konzentration des Depolarisators $[O_2]_{Lsg}$ nur als Faktor im Zähler vor. Die Form der Kurven wird durch sie nur in Richtung der Ordinaten verändert. Die Lage der Stufe bleibt dieselbe.

2) Besonders von Haber und Russ, l. c., untersucht. In diesem Gebiet entspricht i dem Massenwirkungsgesetz.

3) In welchem i lediglich durch Diffusion geregelt wird.

4) Dieser Teil der Kurve ist natürlich nicht aus Formel (4) berechnet, da er einen neuen Vorgang darstellt. Die ganze Kurve kann man sich durch Superposition zweier Reststromkurven entstanden denken. Die eine ist die aus Gleichung (4) berechnete stufenförmige, die zweite würde sich aus der Diffusion des entladenen Wasserstoffes von der Elektrode in die wasserstofffreie Aussenlösung berechnen lassen.

5) Vergl. auch die analogen Betrachtungen von Bornemann, Anorg. **34**, 1 (1903).

wissen Abstand vom Oxydationspotential zu erklären.

Die Lage dieses Anstieges ist identisch mit dem für einige Depolarisatoren von Müller[1]) untersuchten „Depolaritationspotential"[2]).

Experimentell[3]) wurden bei einer Reihe einfach reagierender Oxydationsmittel Stromspannungskurven erhalten, deren Form der theoretischen sehr ähnlich war. Zu diesen gehören: Kaliumpermanganat und die Halogene. In einigen Fällen erfolgte der Anstieg zu dem oberen horizontalen Teil viel weniger steil. Es wurde jedoch festgestellt, dass diese Abweichung von der theoretischen Form experimentell zu vermeiden ist. Die Gestalt der Elektrode ist auf den Verlauf der Reaktion gerade in diesem ansteigenden Teil von sehr grossem Einfluss. So wurde durch Ersatz der der von Nernst-Merriam und Sackur benutzten exzentrisch rotierenden Drahtspitze durch einen konzentrisch rotierenden Platinring[4]) bedeutend bessere Resultate erzielt. Die an den exzentrischen Elektroden adhärierende Diffusionsschicht ist von ungleichförmiger Dicke, so dass an der einen Stelle die Bedingungen des Reststromes erfüllt sein können, während dies an anderen Stellen nicht der Fall ist. Bei konzentrischer Rotation ist die Schicht gleichmässig. Die Versuche wurden bis jetzt mit einfachen Apparaten durchgeführt. Durch Verfeinerung der Ausführung scheint jedoch die ausserordentlich einfache Anordnung sich zu einer Präzisionsmethode ausbilden zu lassen.

Mit der verbesserten Elektrodenform wurden der theoretischen ähnliche Stromspannungskurven beim Kaliumbichromat (Fig. 142), Ammoniumpersulfat, Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Auf eine Erscheinung, die z. B. beim Kaliumbichromat und beim Persulfat sehr deutlich auftrat, sei hier hingewiesen. Bei abnehmendem negativen Potential der Elektrode stieg nach Eintritt in den aufsteigenden Teil der Kurve bei konstant gehaltenem Potential die Stromstärke mit der Zeit an[5]). Der Endwert stellte sich langsam ein.

Eine Erklärung hierfür bietet vielleicht die Tatsache, dass an der Elektrode in dem unteren und oberen Teil der Kurve sich zwei Lösungen von sehr verschiedener Konzentration befinden. Die mit diesem Uebergang verbundenen Konzentrationsverschiebungen in der Platinelektrode bestimmen als langsam verlaufende Diffusionsvorgänge die zeitliche Veränderung der Stromintensität.

Es ist der grosse Vorteil der Nernst-Merriamschen Anordnung, dass die Diffusionsschicht an der schnell rotierenden Elektrode ausserordentlich dünn ist. Der stationäre Zustand stellt sich daher sehr schnell ein, und man wird von den theoretisch und experimentell verwickelten Beziehungen zwischen Diffusion und Zeit unabhängig. Die Dicke der Diffusionsschicht ist durch Veränderung der Rührgeschwindigkeit

Fig. 142.

(„R. G.") schnell zu verändern, und man erfährt sehr leicht, ob man sich in dem charakteristischen horizontalen Reststromgebiet befindet oder nicht; denn nur in diesem ist die Stromintensität umgekehrt proportional der Schichtdicke. Eine beobachtete Veränderung der Stromstärke mit der Zeit führt direkt zu der Konsequenz, dass ein anderer Vorgang als die nach den Versuchsbedingungen erwartete einfache Depolarisation sich abspielt. Es liegen in diesem Fall stets typische Elektrodenvorgänge vor. Eine Unabhängigkeit der Stromstärke von der Rührgeschwindigkeit deutet an, dass man sich noch in dem unteren Teil der Reststromkurve befindet, dass also die Depolarisation relativ langsam verläuft — oder dass Substanzen, die sich direkt an der Oberfläche der Elektrode abgeschieden haben, die Stromstärke beeinflussen. Es ist auf diese Weise leicht möglich, durch Beobachtung der Stromstärke einen Einblick in den Mechanismus normal und anormal verlaufender Reaktionen zu gewinnen.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 (1901).

2) Einen Zersetzungspunkt stellt dieser Punkt nicht dar. Ebenso ist er nicht mit dem Eintritt einer neuen Reaktion verknüpft.

3) Die experimentellen Daten sollen an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

4) Die Elektrode bestand aus einem um ein Glasrohr gelegten schmalen Streifen dünnen Platinbleches. Der Kontakt mit dem Quecksilber wurde durch Einschmelzen des einen Endes in die Glaswand hergestellt. Näheres vergleiche die ausführliche Mitteilung.

5) Veränderungen der Stromstärke bei konstantem Potential sind in den Figuren durch Pfeile kenntlich gemacht.

Ein Beispiel für den letzten Fall bot die Reduktion der Halogensauerstoffsäuren, speziell der Jodsäure (Fig. 143). Die Stromspannungskurve verlief zunächst ganz normal: Die Stromstärke stieg nach Ueberschreitung des Depolarisationspunktes steil an, sank dann plötzlich auf einen sehr kleinen Wert, während sich die Elektrode mit festem Jod bedeckte. Erst nach Ueberschreitung des Jodpotentials bei —0,56 Volt wuchs die Stromstärke wieder schnell an, um in ein horizontales Reststromgebiet einzutreten, während sich Flocken von Jod von Platin ablösten.

Fig. 143.

Es wurde durch direkte Versuche festgestellt, dass die Jodmembran keinen Uebergangswiderstand bildet, welcher die Verminderung der Stromstärke veranlassen könnte. Dagegen bietet hierfür der Umstand eine Erklärung, dass das primär an der Elektrode entstehende Jodion bei der Fortdiffusion in die Lösung das hinzudiffundierende Jodation reduziert. Bei diesem, nicht zur Stromlieferung nutzbaren Vorgang wird Jod gebildet, welches sich auf der Elektrode abscheidet und die Diffusionsschicht verdickt; dadurch sinkt die Stromstärke weiter. Erst nach dem Ueberschreiten des Jodpotentials löst sich die Jodmembran unter partiellem Uebergang in Jodion ab, die Elektrode wird wieder frei und der normale Jodatreststrom kann sich ausbilden.

Die Erscheinungen bei den anderen Halogensäuren waren ähnlich, aber weniger scharf als beim Jodation und lassen sich auf analoge Weise erklären.

Einige andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Ueberschlorsäure und Ferricyanwasserstoffsäure werden durch den elektrolytischen Wasserstoff an platiniertem Platin in saurer Lösung so langsam oxydiert, dass die speziell hier zu untersuchenden Erscheinungen gar nicht auftraten [1]).

In der folgenden Tabelle sind die in normalschwefelsaurer Lösung am platiniertem Platin untersuchten Oxydationsmittel zusammengestellt. Die Temperatur war Zimmertemperatur (17 bis 18°). Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist die folgende:

1. Der Depolarisator,
2. die Reaktionsgleichung,
3. das bei Stromlosigkeit gemessene Potential der Elektrode [2]),
4. das älteren Beobachtungen entnommene Oxydationspotential [3]),
5. das Gebiet, in welchem die Kurve steil aufsteigt: das Depolarisationspotential,
6. die Differenz zwischen 5 und 4 oder zwischen 5 und 3 [4]),
7. der nach der Formel 6 aus i im horizontalen Gebiet berechnete Diffusionskoëffizient des Depolarisators,
8. Diffusionskoëffizienten nach anderen Beobachtungen [5]),
9. Bemerkungen.

Die Differenzen in der Spalte 6 geben ein angenähertes Maass für die Geschwindigkeit der Depolarisation der einzelnen Oxydationsmittel am platinierten Platin in 2 äqu. schwefelsaurer Lösung. Sie ist am schnellsten bei den Halogenen, am langsamsten beim Persulfation. Für die anderen noch untersuchten, sehr langsam wirkenden Depolarisatoren, bei denen kein horizontales Reststromgebiet beobachtet wurde, ist die Differenz stets grösser als das Oxydationspotential ε_4. Die Depolarisationspotentiale für die Reaktionen $JO_3' \rightarrow J'$ und $BrO_3' \rightarrow Br'$ sind unbeständig. Sie werden durch den Eintritt der Reaktion $JO_3' \rightarrow J_2$ und $JO_3' \rightarrow Br_2$ [6]) verwischt.

1) Es tritt hier der S. 378 bei der Besprechung der theoretischen Kurven für kleine Reaktionsgeschwindigkeiten diskutierte Fall ein.

2) Entspricht dem Oxydationspotential des Depolarisators unter den Versuchsbedingungen. Es ist bei der Kleinheit der Elektroden nicht ganz scharf.

3) Das normale Oxydationspotential.

4) Beim JO_3', BrO_3, O_2, deren Oxydationspotentiale schwer zu bestimmen waren, wurde die Differenz zwischen 5 und 4 gebildet.

5) Für JO_3', BrO_3' aus den Beweglichkeiten der Anionen berechnet.

6) Näheres siehe die ausführliche Mitteilung.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Depolarisator	Reaktionsgleichung	ε_h ($i = 0$, Zimmertemperatur	Oxydationspotential ε_h	Depolarisationspotential ε_h Zimmertemperatur	Differenz	Diffusionskoëffizient	Diffusionskoëffizient. Vergleich.	Bemerkungen
J_2	$J_2 = 2J' + 2\oplus$	−0,55	−0,628 [1] $t = 25^0$	−0,55	0,0	— [8]	—	Die Kurve stieg von Anfang an steil an.
Br_2	$Br_2 = 2Br' + 2\oplus$	−1,27	−1,005 [1] $t = 25^0$	−1,23	0,04	— [9]	—	Die Lösung war frei an Br'.
MnO_4'	$MnO_4' + 8H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 7H_2O + 5\oplus$	−1,5	−1,48 [2] $t = 25^0$	−1,4	0,1	1,18	1,18	$KMnO_4$ wurde zum Aichen der Elektroden verwendet.
JO_3'	$JO_3' + 6H^{\cdot} = J' + 3H_2O + 6\oplus$	−1,18	−1,085 [1] $t = 25^0$	−0,85	0,20	0,74	0,76*)	*) berechnet aus v_{18^0} = 33,9.
BrO_3'	$BrO_3' + 6H^{\cdot} = Br' + 3H_2O + 6\oplus$	−1,45	−1,421 [1] $t = 25^0$	−1,15	0,27	1,01	0,99*)	*) berechnet aus v_{18^0} = 44.
O_2	$O_2 = 2O'' + 4\oplus$	−1,06	1,23 [3] $t = 25^0$	−0,9	0,33	1,25 [4]	1,67*)	*) nach Hüfner bei 21,7⁰.
Cr_2O_7''	$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O + 6\oplus$	−1,18	−1,5 [5] $t = 25^0$	−0,60	0,58	0,85	—	—
S_2O_8''	$S_2O_8'' = 2SO_4'' + 2\oplus$	−1,35	ca. −1,4 [5]	−0,65	0,7	0,86	—	—
H_2O_2	$H_2O_2 = H_2O + O'' + 2\oplus$	−0,86	−1,4 [6] $t = 25^0$	−0,86	0,0 [7]	1,23	—	Die O_2-Entwicklung am platinierten Pt war im stromlosen Zustand sehr stark und hörte bei $\varepsilon_h = -0,785$ Volt auf.

1) Luther und Sammet, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 691 (1903).
2) Haber, Z. f. Elektroch. **7**, 1051 (1901).
3) Nernst und Wartenberg, Göttinger Nachrichten 1905, Heft 1.
4) Wegen H_2O_2-Bildung zu klein gefunden.
5) Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 404 (1901).
6) Richarz, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 22 (1889), für 1,24 n. $H_2S_2O_8$ in 8,2 äqu. H_2SO_4.
7) Bornemann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 1 (1900).
8) Die Kurve stieg von Anfang an steil auf.
9) Die Versuche wurden mit den unvollkommenen Elektroden ausgeführt; die quantitativen Schlüsse sind unsicher.

Eine Uebertragung der im vorstehenden mitgeteilten Ueberlegungen auf die Erscheinungen der anodischen Depolarisation erscheint nicht ohne weiteres angebracht. Die Entladung der Wasserstoffionen geschieht allerdings so schnell, dass man die kathodischen Depolarisationserscheinungen sehr leicht auf Grund der Nernstschen Formel (1) erklären kann. Die Einstellung des Gleichgewichtes der entladenen Anionen mit dem Wasserstoff findet dagegen wahrscheinlich so langsam statt, dass in diesen Verzögerungen der Grund für die schon häufig beobachteten anomalen Formen der Reststromkurven bei anodischer Polarisation zu suchen ist. In der vorliegenden Untersuchung wurde beobachtet, dass der an die Platinelektrode herandiffundierende gelöste Sauerstoff nicht unendlich schnell depolarisiert. Anderseits zeigten die Reduktionsmittel Ferroion und Wasserstoffsuperoxyd ähnliche Maxima und Minima der Stromspannungskurven, wie sie schon Bose[1] und Garrard[2] bei der Oxalsäure[3] und Sackur[4] beim gelösten Wasserstoff beobachtet hatten. Ob nun diese letzteren Erscheinungen, wie die vollkommen analogen bei den Sauerstoffsäuren der Halogene sich rein chemisch aus einer Mannigfaltigkeit der Reaktionsfähigkeit zwischen Depolarisator und entladenen Anionen erklären lassen werden, oder ob es zweckmässig ist, eine Veränderung der katalytischen Eigenschaften der Platinoberfläche[5] als Erklärung heranzuziehen, soll in einer folgenden Mitteilung näher diskutiert werden, da quantitative Versuche mit den verbesserten Elektrodenformen bisher nur in einem Fall ausgeführt wurden.

1) Z. f. Elektroch. **5**, 153 (1898).
2) Ebenda **6**, 214 (1899).
3) In der vorliegenden Untersuchung bestätigt.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 651 (1905).
5) Sackur l. c.

In diesem Fall wurde Jodion als anodischer Depolarisator verwendet[1]). Die in Fig. 144 wiedergegebene Reststromkurve ist insofern von Interesse, als zwei vollkommen voneinander getrennte Reststromgebiete beobachtet werden konnten. Zwischen — 0,56 Volt und — 1,2 Volt fand die Oxydation des Jodion zu Jod statt. Das zweite charakteristische von der Rührgeschwindigkeit abhängige Reststromgebiet zwischen — 1,2 Volt und — 1,7 Volt entspricht der direkten Oxydation des Jods zu Jodation. Dann tritt Sauerstoff auf. Dass das zweite Gebiet tatsächlich diese Reaktion darstellt, geht aus einem Versuch hervor, in welchem Jod in jodionfreie Schwefelsäure den anodischen Depolarisator bildete. Die beobachtete Reststromintensität im horizontalen Teil, welcher bei — 1,2 Volt begann, entspricht quantitativ vollkommen der aus der Wertigkeit der Reaktion $n = 5$ und dem Diffusionskoëffizienten des J_2 nach der Formel (6) berechneten.

Fig. 144.

Der steil aufsteigende Ast der Kurve in Fig. 144 bei — 1,24 Volt wird deshalb beobachtet, weil hier festes depolarisierendes Jod auf der Elektrode haftet. Dasselbe löst sich dann in Flocken ab, und die in der Elektrodennähe etwas schwankende J_2-Konzentration verursacht den zweiten Reststrom.

Der beim Jodion sehr klar liegende Fall erlaubt eine direkte Uebertragung auf die beim Chlorion bei anodischer Polarisation von E. Müller[1]) und dann von Luther und Brislee[2]) näher studierten Erscheinungen. Es soll jedoch an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden.

Man erkennt aus dem zuletzt angeführten Beispiel die Brauchbarkeit der Nernstschen Anordnung, einen Einblick in verwickelte chemische Reaktionen zu gewinnen.

Auf eine Anwendbarkeit der im Vorstehenden benutzten konzentrisch rotierenden Elektrodenform sei noch hingewiesen. Aus den hier wiedergegebenen Kurven sieht man die ausserordentliche Schärfe, mit der sich der Zersetzungspunkt des Wasserstoffes bestimmen lässt. Es wurde festgestellt, dass es gelingt, auch andere derartige Richtungsänderungen in den Stromspannungskurven, welche sonst schwer nachzuweisen waren, mit gewisser Schärfe zu reproduzieren.

(Eingegangen: 25. April.)

1) E. Brunner wird demnächst über Versuche auf ähnlichem Gebiet berichten.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 (1901).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 231 (1903); **50**, 595 (1905).

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Electrical Rev. 46 (7. 1. 05), 19—20. Alec. A. Beadle. Electrolytic corrosion in underground pipes. Verf. ist der Ansicht, dass stets elektrolytische Vorgänge vorliegen, wenn unterirdische Eisenröhren korrodiert werden, und berechnet, dass $NaCl$ auf das Eisen nicht wirke, weil die zur Röhrenkorrosion $Fe + 2\,NaCl = FeCl_2 + Na_2$ nötige EMK über 2 Volt betrage. Das ist natürlich eine verfehlte Rechnung. Richtig ist aber die Ansicht des Verf., dass der Gehalt des Grundwassers an Carbonaten wirksamer ist, als der Gehalt an Chloriden, abgesehen von $MgCl_2$, das wegen seiner Hydrolyse stark korrodierend wirkt. Das Wirksamste aber sind die vagabundierenden Ströme. Verf. berechnet, dass in Glasgow bei vollem Betriebe das Potentialgefälle zwischen den Enden einer 2 1/2 englische Meilen langen Rückleitung (Schienen) bis 5 1/2 Volt beträgt; eine 1/2 m davon entfernte sechszöllige Gasröhre hat etwa 1 Ohm, so dass ein Durchgang von 3 bis 4 Amp. durch letztere nichts Seltenes ist, was natürlich eine bemerkenswerte Auflösung zur Folge haben muss. H. D.

ib. 46 (14. 1. 05), 52—53. John B. C. Kershaw. Progress in the Electrochemical and Electrometallurgical Industries in 1904. Verf. bespricht die Fortschritte der Alkali- und Bleichindustrie, Aluminium, CaC_2 und H_2C_2, Chlorat und Hypochlorit, Eisen und Stahl, Salpetersäure aus der Luft. H. D.

ib. 66. F. Gelsharp. Electrolytic Preparation of Tin Paste. Auszug aus einem Vortrag vor der Faraday Soc. von 1904. H. D.

ib. 46 (20. 5. 05), 813—816. Clarence Irving Zimmermann. The Aluminium Electrolytic Condensator. Auszug aus einem Vortrag vor der American Electroch. Soc. H. D.

ib. 46 (27. 5. 05), 847—848. John B. C. Kershaw. Progress in the Electrolytic Alkali and Bleach Industry. Eine Uebersicht über die Fortschritte in den verschiedenen Ländern. H. D.

ib. 46 (24. 6. 05), 1023. Purifying Drinking Water by Electricity. Der Konsul Günther berichtet

über die Einführung der Ottoschen Ozonapparate für die Reinigung von Trinkwasser im Hausgebrauch.
H. D.

ib. 47 (29. 7. 05), 176. An Electric Water Purifier. Beschreibung eines kleinen Apparates von Adams.
H. D.

ib. 47 (26. 8. 05), 306—308. R. S. Hutton. Recent advances in the Electrometallurgy of Iron and Steel. Kostenrechnung und kurze Beschreibung der bekannteren Verfahren.
H. D.

ib. 47 (23. 9. 05), 470. Silver Electrolytic Refining. Beschreibung eines Verfahrens von Betts (U. S. A.-Patent 795887). Er benutzt das Silbersalz einer starken, nicht oxydierenden monobasischen Säure mit Zufügung von 1 : 12000 oder 1 : 15000 Gelatine oder Gummiarabikum. Der Elektrolyt ist Silbermethylsulfat mit 4 % Methylschwefelsäure. Stromdichte 1 Amp/qdm; das Silber wächst nicht in Dendriten aus, so dass man lange abscheiden kann, ohne Kurzschluss befürchten zu müssen. Da das Silber nicht abfällt, brauchen die Anoden auch nicht zum Auffangen des Anodenschlammes eingewickelt zu sein.
H. D.

ib. 47 (14. 10. 05), 580. A. G. Giroux. The Electroplating of Aluminium. Will man Aluminium verkupfern, so ist eine reine Cyanidlösung nicht brauchbar, sondern man muss durch Salzzusätze die Leitfähigkeit der Lösung erhöhen, z. B. durch Natriumcarbonat oder Natriumbisulfit. Geeignet ist eine Lösung von 240 g krist. Na_2CO_3, 200 g krist. Natriumbisulfit, 240 g neutr. $Cu(CH_3COO)_2$, 240 g KCN auf 10 Liter destilliertes Wasser. Das Acetat muss neutral sein. Man löst das Carbonat in 7 Litern heissen Wassers und fügt nach einiger Zeit das Bisulfit hinzu; das zerkleinerte Kupferacetat wird unter starkem Rühren hinzugefügt. Das KCN wird in 3 Litern Wasser gelöst und nach Erkalten der ersten Lösung hinzugegossen. Die Mischung wird filtriert und mit 3 Volt und mit 0,3 Amp/qdm Kathodenfläche elektrolysiert. Das zu plattierende Aluminium lässt man vorher in einer Lösung von 50 g KCN pro Liter einige Zeit lang liegen, reibt es mit Bimsstein sauber und taucht es in heisses KOH, bis Gasblasen entstehen. Dann wird es in fliessendem Wasser abgespült und in eine Lösung von $HgCl_2 + KCN$ getaucht; dann wird es wieder in eine heisse KOH-Lösung gebracht, bis Gas entsteht, in Wasser gewaschen, nochmals in die Sublimatlösung getaucht und ins Bad gebracht. Während der Elektrolyse darf keine Gasentwicklung bemerkbar sein. Die Verkupferung des Aluminiums gelingt auf diese Weise vorzüglich.
H. D.

ib. 606. Electrolytic Production of Oxygen and Hydrogen. Es wird ein neuer Wasserzersetzungsapparat der Firma Oerlikon Co. in Zürich beschrieben; Eisenelektroden, Diaphragmen aus isolierendem Material, zehnprozentige K_2CO_3-Lösung. Die Gase werden unter 2,5 m Wasserdruck entwickelt. Der Sauerstoff soll 90 prozentig sein, der Wasserstoff 99 prozentig. Pro Zelle braucht man 2,7 Volt, aber nach einiger Zeit sinkt die Spannung auf 2,3 Volt. Ein Kubikmeter Gas bedarf 4 Kilowattstunden.
H. D.

ib. 47 (28. 10. 05), 672. Electric Smelting in Canada. Héroult hat in einem Interview eine sehr glänzende Prognose für die elektrische Eisen- und Stahldarstellung in Kanada gestellt. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 3. Mai 1906:

12e. W. 22254. Hochofengasreiniger. E. Weisse, Düdelingen, und C. Kiesselbach, Rath bei Düsseldorf. 16. 5. 04.

12o. E. 10861. Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Oelsäure, Eloïdinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5. 5. 05.

12o. F. 20248. Verfahren zur Darstellung von Δ_4-Cyklogeraniumsäure (1, 3, 3-Trimethylcyklohexen [4]-carbonsäure [2]). Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 24. 5. 05.

12p. M. 26510. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren (5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen); Zus. z. Anm. M. 24275. E. Merck, Darmstadt. 30. 11. 04.

12q. K. 29263. Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der aus 1,2- und 2,1-Aminonaphtolsulfosäuren erhältlichen Diazooxyde. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 25. 3. 05.

21f. L. 21514. Verfahren zur Herstellung von dünnen Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen. J. Lux, Wien. 11. 9. 05.

21g. D. 16070. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kondensatoren aus Blattmetall und Isolierstreifen. Deutsche Telephonwerke, G. m. b. H., Berlin. 18. 7. 05.

32a. B. 41029. Verfahren zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz. J. Bredel, Höchst a. M. 30. 9. 05.

Vom 7. Mai 1906:

12e. D. 15733. Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen. V. Defays, Brüssel, und J. Schaefer, Höchst a. M. 25. 3. 05.

12q. K. 28207. Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazooxydnaphtalinsulfosäuren. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 17. 10. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 7. Mai 1906:

12l. 172313. Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt bei Stassfurt. 13. 6. 02.

12l. 172403. Rührvorrichtung an elektrolytischen Zellen. Meyer-Wildermann, London. 2. 5. 02.

12n. 172460. Verfahren zur Gewinnung farbloser Chlorzinklaugen aus den durch organische Stoffe verunreinigten Abfall-Laugen. Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr. 11. 10. 04.

12p. 172404. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Pat. 165649. A. Einhorn, München. 4. 2. 05.

12q. 172300. Verfahren zur Darstellung von p-Dichlorchrysazin; Zus. z. Pat. 167743. R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh. 19. 8. 05.

12q. 172301. Verfahren zur Darstellung von *o*- und *m*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Pat. 170587. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 22. 8. 05.

12q. 172446. Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxy-naphthalin (bezw. deren Anhydriden); Zus. z. Pat. 171024. Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 9. 8. 04.

12q. 172447. Verfahren zur Darstellung von *n*-alkylierten *o*- und *m*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. zu Pat. 170587. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16. 11. 05.

12q. 172461. Verfahren zur Darstellung einer 3,4-Bichloranilinsulfosäure. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 28. 7. 04.

21d. 172317. Anordnung zur Gleichrichtung von ein- und mehrphasigen Wechselströmen mittels Unipolarzellen; Zus. z. Pat. 148577. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 29. 10. 03.

BÜCHERSCHAU.

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Dr. S. Benischke. Heft 7: **Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven.** Von Prof. Dr. **Ernst Orlich**, physikalisch-technische Reichsanstalt. 117 S. mit 71 Figuren. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis geh. 3,50 Mk., geb. 4 Mk.

Die für Elektrotechniker und Vertreter verwandter Gebiete sehr wertvollen Hefte dieses Sammelwerkes haben wir schon mehrfach besprochen und auf ihre grosse Nützlichkeit hingewiesen. Das in vorliegendem Hefte behandelte Thema ist, soviel Ref. weiss, trotz seiner technischen und wissenschaftlichen Wichtigkeit überhaupt noch nicht im Zusammenhang bearbeitet worden. Man findet allerdings in den Werken über Wechselstrom wohl stets eine kurze Behandlung der Kurvenaufnahmen, aber meist zu kurz, um sich ein vollständiges Bild über die bisher beschriebenen Methoden und Apparate zu machen. Die Literatur darüber ist sehr verstreut, und infolgedessen sind, wie der Verf. in der Vorrede bemerkt, eine Anzahl sehr brauchbarer Methoden in Vergessenheit geraten. Das besonders in theoretischer Beziehung neuerdings aktuell gewordene Thema der Einwirkung von Wechselstrom auf Elektrolyte und Elektroden (Le Blanc, Ruer, Brochet, Wilson) wird auch den Elektrochemiker vor die Notwendigkeit stellen, sich mit der Frage der Wechselstromanalyse vertraut zu machen, und besonders hierfür möchte Ref. das Buch wegen seiner Klarheit empfehlen (höhere Mathematik ist natürlich für den Leser vorausgesetzt). Die Ueberschriften der Hauptkapitel sind: Mathematische Darstellung von Strömen beliebiger Kurvenform; Kurvenaufnahmen; Experimentelle und mathematische Analyse; Harmonische Analysatoren; Literaturübersicht. H. D.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre, des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens, im Auftrage und mit Unterstützung mehrerer elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Borns, Breisig, Giebe, Hartenheim, Haupt, Martens, Nairz, Nösselt, Sprenger herausgegeben von Dr. **Karl Strecker.** 19. Jahrgang, das Jahr 1905, 2. Heft, S. 269—508. Verlag von Julius Springer, Berlin. Preis 7 Mk.

Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf das Erscheinen des Heftes. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Handelshochschule). Prof. Dr. F. F. Martens-Rostock wurde als Professor der Physik berufen.

Czernowitz. Der a. o. Professor für mathematische Physik Dr. M. Radakowic-Innsbruck wurde als o. Professor berufen.

Frankfurt. Prof. Dr. Ehrlich erhielt den vom internationalen Medizinerkongress in Paris ausgesetzten Preis von 3000 Mk. für seine Arbeiten über Leukocytose.

Genf. Der Mathematiker Prof. Dr. G. Oltramare starb im Alter von 90 Jahren.

Innsbruck. Der Mathematiker o. Prof. Dr. J. A. Gmeiner wurde berufen.

Jena. Aus der Hinterlassenschaft von Professor Abbe werden jährlich 90000 Mk. für Professorengehälter der Universität Jena ausgezahlt. Die Zahlung hört nach Festsetzung des Erblassers auf, sowie die Lehrfreiheit auf der Universität angegriffen wird. Das Ministerium hat die diesbezügliche Urkunde unterzeichnet.

München. Der Professor der Mathematik Geheimrat G. Bauer ist gestorben.

Münster. Die Mitteilung der Habilitation eines Dr. Schellfisch beruht auf Irrtum. Es handelt sich um einen von der Tagespresse als Ernst verbreiteten Studentenulk (vergl. S. 364).

Stuttgart. Prof. Dr. Häussermann (chemische Technologie) ist um seine Entlassung eingekommen.

Vorlesungen über Elektrochemie und physikalische Chemie auf deutschsprachigen Hochschulen, S.-S. 1906.

(Fortsetzung von S. 314)

Dresden (Technische Hochschule). Foerster: Physikalische Chemie I; Praktikum für Elektrochemie; elektrochemisches und physikalisch-chemisches Praktikum. — Krone: Photographie. — Lottermoser: Chemie der Kolloïde. — Toepler: Elektronen- und Ionenstrahlung.

Prag (Universität). Rothmund: Physikalische und theoretische Chemie; Anwendung der Thermodynamik auf chemische Vorgänge; Praktikum für physikalische Chemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 25. Mai 1906. Nr. 21. (S. 385—392.)

WILHELM MEYERHOFFER †.

Die zahlreichen Fachgenossen, die sich bei einer der ersten Sitzungen der Sektion X (Physikalische Chemie) des VI. Internationalen Kongresses in Rom versammelt hatten, wurden plötzlich von einer unerwarteten Trauernachricht tief erschüttert,

Prof. Dr. Wilhelm Meyerhoffer

war in Meran am 21. April gestorben.

Alle Anwesenden kannten und schätzten den Dahingeschiedenen als wohlverdienten, bewährten Forscher, viele unter ihnen waren mit ihm persönlich befreundet und hatten ihn somit als trefflichen Mann ehren und lieben gelernt. Dem Schreiber dieser Zeilen, wie manchem anderen der Anwesenden stand noch ein schöner froher Abend vor drei Jahren bei dem früheren Berliner Kongress in frischer Erinnerung, als sich um Meyerhoffer und seine liebenswürdige Frau fast alle jüngeren Vertreter der physikalischen Chemie aus allen Ländern zu festlichem Mahle zusammengefunden hatten. Ich stellte mir den trostlosen Schmerz der jungen Witwe vor, und es kam mir Dantes Vers ins Gedächtnis: „Non vi è maggior dolore che ricordarsi del tempo felice nella miseria."

Wenige Freunde wussten, dass er schwer krank war, keiner hielt eine solche rasche Katastrophe für möglich. Die freudige Stimmung des Tages war vorbei. Dem warmen Nachruf, welchen der Vorsitzende Nasini dem Andenken des Verstorbenen widmete, schlossen sich alle ehrerbietig an. An die Witwe wurde ein Beileidstelegramm gesandt, das von fast allen Koryphäen unserer Wissenschaft unterzeichnet war.

Wilhelm Meyerhoffer wurde in Pinsk (Russland) am 13. September 1864 geboren, war also erst 41 Jahre alt. Zuerst besuchte er deutsche und österreichische Lehranstalten; nach in Czernowitz 1884 absolviertem Maturitätsexamen widmete er sich in Heidelberg und Strassburg dem Studium der Chemie. Ein besonders fleissiger und arbeitsfreudiger Student soll er in diesen ersten Zeiten nicht gerade gewesen sein; doch nicht aus frivolen Gründen. Ich erinnere mich noch, wie mir einmal der teure Freund in seiner anmutigen Weise erzählte, er habe an der alten chemischen Richtung wenig Geschmack und keine Anregung zum Studium und zur Forschung gefunden. Doch dies alles sollte sich bald ändern. Ostwalds Lehrbuch war es, das ihn wie so viele andere Junge den Reiz des neu erwachenden wissenschaftlichen Frühlings fühlen liess; die Anregung, die ihm fehlte, war nunmehr gefunden, und den Weg, der sich vor ihm eröffnete, hat er seitdem nicht mehr verlassen.

Bei van't Hoff in Amsterdam führte er seine erste Arbeit: „Ueber Cupribikaliumchlorid" aus, mit welcher er 1889 promovierte. Nach kürzeren Aufenthalten in Wien, Paris und Leipzig ging er dann wieder zu van't Hoff, dessen treuer, unermüdlicher Mitarbeiter er bis zu seinem Tode sein sollte. Und gerade hierin erblicke ich das höchste Lob, das man ihm spenden kann, dass er, in der unmittelbaren Nähe eines solchen Grossmeisters lebend, sich dennoch zu einer eigenen selbständigen Persönlichkeit zu entwickeln wusste.

Seine wissenschaftliche Produktion ist sowohl auf dem literarischen wie auf dem experimentellen Gebiete sehr wichtig.

Seine klare, knappe Zusammenfassung über die Phasenregel (1893) war die erste und ist wohl noch heute als die beste Einführung in dieses wichtige Gebiet zu betrachten. Ueber Stereochemie schrieb er ebenfalls (1892) ein kleines Lehrbuch, und ein neues solches befindet sich noch im Druck. Ein grosses Verdienst erwarb er sich in jüngster Zeit mit der Bearbeitung der neuen Auflage der Landolt-Börnsteinschen Tabellen, besonders durch die Einführung der ausgezeichneten umfangreichen Tabelle über die heterogenen Gleichgewichte, deren Berechnung ihm so viel Mühe und Arbeit kostete. Auf dem Gebiet der heterogenen Gleichgewichte bewegte sich auch fast ausschliesslich seine experimentelle Tätigkeit. Hier darf ich besonders seine schöne Theorie der „reziproken Salzpaare" erwähnen, mit welcher er ein altes Problem in neues Licht setzte: dann seine hervorragende Beteiligung an van't Hoffs klassischen Arbeiten über „die Bildungsverhältnisse des Stassfurter Salzlagers", deren Grundgedanke noch grösstenteils Meyerhoffer zukommt.

Seit mehreren Jahren in Berlin als Privatdozent tätig, erhielt er vor vier Jahren einen Ruf als Extraordinarius nach Prag, dem er jedoch keine Folge leistete. Kurz vor seinem Tode wurde ihm noch eine grosse wohlverdiente Auszeichnung zu teil, nämlich die Ernennung zum korrespondierenden Mitgliede der Videnskabs-Selskab in Christiania.

Vor sechs Jahren hatte er sich mit Marie Bachrach aus Russland verheiratet; dem jungen

Ehepaar brachte die Geburt eines Knaben grosse Freude, die sich leider nach zwei Jahren in tiefste Trauer verwandelte, als das zarte Kind plötzlich starb.

Der trauernden Witwe möge die einstimmige lebhafte Teilnahme aller Freunde und Fachgenossen des Verstorbenen einigen Trost gewähren. G. Bruni.

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Chem.-Ztg. 29 (22. 2. 05), 191—192. Die physikalische Chemie in ihrem Verhältnis zu anderen Disziplinen. Der ungenannte Verf. bespricht die auf S. 361 erwähnten Vorschläge für einen systematischen physikochemischen Unterricht. Vor der Hand steht der Einführung die zu geringe Semesterzahl, die den Chemikern vorgeschrieben ist, entgegen, ausserdem liegen Schwierigkeiten in den Bestimmungen des Verbandsexamens, indem dies unter gewissen Umständen zu einem Zeugnis für abgeschlossenes Studium missbraucht werden kann. H. D.

Ib. (25. 2. 05). Die physikalische Chemie und die Technik. Der ungenannte Verf. redet vom technischen Standpunkte aus einer möglichst schleunigen Ausbreitung der physikalischen Chemie auf Universitäten und Hochschulen das Wort. Es müssten vor allen Dingen überall ordentliche Professuren oder wenigstens Dozenturen der physikalischen Chemie errichtet werden. Jetzt würde zwar der physikalische Unterricht den Chemikern aufgezwungen, nicht aber der physikalisch-chemische. Verf. fordert die Techniker auf, dahin vorstellig zu werden, dass dem jüngeren Techniker die Möglichkeit einer allgemeinen guten physikalisch-chemischen Vorbildung geboten wird. H. D.

Ib. (1. 3. 03), 213. J. Loevi. Gold im Meereswasser. Zuerst hat W. Pack 1884 das Wasser der Bucht von St. Francisco untersucht und 0,03 bis 0,06 g Gold pro Tonne gefunden. Daraufhin hat sich eine Gesellschaft gegründet, deren Gründer, Pastor Jernegan, nach Vollführung einiger schwindelhafter Transaktionen verschwand. Seitdem sind periodisch immer wieder Mitteilungen über den Goldgehalt des Meerwassers gekommen. Verf. untersuchte das Wasser des Biscayschen Meerbusens und kam zur Ueberzeugung, dass dessen Goldgehalt zur Verwertung jedenfalls viel zu klein ist und nicht mehr als 0,001 g per Tonne beträgt. H. D.

Ib., 215. Wilder D. Bancroft. Die zukünftige Entwicklung der physikalischen Chemie. Verf. bespricht die neuesten Forschungen, die von manchen Seiten gegen die Dissociationstheorie ausgewertet werden. So viel steht aber fest, dass sie zu einem weiteren Ausbau, nicht jedoch zu einer vollständigen Umstürzung der Dissociationstheorie führen werden. Es handelt sich hauptsächlich um die Versuche von Kahlenberg. Dann bespricht Verf. eingehender die Bedeutung der Phasenlehre für die allgemeine Chemie und kommt zu dem Schluss, dass die zukünftige Entwicklung der physikalischen Chemie eine Theorie der konzentrierteren Lösungen, weitere Anwendung der Phasenlehre, und der Theorie von Le Chatelier, ein systematisches Studium der organischen Chemie und eine Theorie der Katalyse umfassen wird. H. D.

Ib. (8. 3. 05), 237—239. G. Meyer. Das Radium. Ein übersichtlicher zusammenfassender Artikel über das, was wir in chemischer Beziehung über das *Ra* wissen, und zum Schluss eine tabellarische, von Soddy gegebene Zusammenfassung, auf wieviel Metabolen das radioaktive Verhalten des *Ra* führt (Metabolen sind die aus dem Radium entstehenden Arten von Materie, von denen einige äusserst kurzlebig sind).

Die von *Ra* abgegebenen Metabolen und ihre Lebensdauer:

Radium 1150 Jahre
↓ ⟶ α-Teilchen
Ra-Emanation (5 Tage, 8 Std.)
↓ ⟶ α-Teilchen
Materie, die induzierte Radioaktivität verursacht I (4 Min.)
↓ ⟶ α-Teilchen
Dasselbe II (30 Min.)
↓ ⟶ α-Teilchen
Dasselbe III (41 Min.)
↓ ⟶ α- und β-Teilchen
Materie der induzierten Radioaktivität von langsamer Dissipationsgeschwindigkeit
↓ ⟶ α-Teilchen
(?)

Ib. (22. 3. 05), 308. A. Gockel. Radioaktive Emanation im Quellgas von Tharasp im Engadin. Die Untersuchungen des Wassers ergaben, dass der bei weitem grösste Teil der im Wasser enthaltenen Emanation mit dem Quellgas entweicht. Verf. bespricht noch eine Reihe von Einzelheiten über das genannte Quellwasser. H. D.

Ib. (29. 4. 05), 462—465. A. Mailhe. Die Katalyse durch fein verteilte Metalle. Verf. gibt eine Uebersicht über die Arbeiten von Sabatier und Senderens mit Einfügung einer Reihe noch nicht veröffentlichter eigner Versuche. Die Versuche sind so interessant, dass wir diese Uebersicht etwas eingehender wiedergeben. Es handelt sich um die Reaktionen, die durch die fein verteilten Metalle *Fe*, *Ni*, *Co* und *Cu* katalytisch beeinflusst werden. Diese (durch Reduktion mit H_2 gewonnenen) Metallpulver verbinden sich in der Kälte mit Stickstoffdioxyd zu den Verbindungen Cu_2NO_2, Co_2NO_2, Ni_4NO_2, die sich in trockner O_2-freier Luft gut halten, mit Wasser aber heftig unter Abgabe von NO_2 reagieren (Senderens und Sabatier 1892—1896); Acetylen wird von den Metallen in H_2 und *Cu* unter Aufleuchten zersetzt (Moissan 1896). Dabei entstehen nach Senderens und Sabatier kondensierte Produkte, deren rationelles Studium zu einer neuen allgemeineren synthetischen Methode führte; es sind drei Gruppen von Reaktionen zu unterscheiden: 1. Hydrogenisations-, 2. Spaltungs-, 3. Kondensationsreaktionen.

1. Hydrogenisation, a) Bindung von *H*, b) dasselbe neben Zerlegung. — a) Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe geben leicht die gesättigten Verbindungen, wenn sie mit *H* bei Gegenwart fein verteilter Metalle behandelt werden. *Ni* erzeugt die Reaktion in der Kälte und in unbegrenztem Maasse. Man erhält z. B. leicht und quantitativ Aethan und Aethylen. *Co* wirkt ebenfalls bei niederer Temperatur, aber nur einige Zeit, bei höherer dagegen unbegrenzt, ebenso *Pt* und *Cu*, wenn sie über 180° erwärmt werden. Aus Acetylen entsteht Aethylen und Aethan. Oenanthyliden oder α-Heptin $CH_3(CH_2)_4C:CH$ wandelt

sich gänzlich in *n*-Heptan C_7H_{16} um (mit Ni bei 170°). Mit Cu oberhalb 200° ebenfalls, es entstehen Dihepten $(C_7H_{14})_2$ und Trihepten $(C_7H_{14})_3$. Naphthalin gibt Tetra- und Hexahydronaphthalin (Leroux), Anthrazen, Tetra- und Oktohydroanthracen (Godchot); sämtliche Doppelbindungen werden gesprengt. Diphenyl erleidet Reduktion nur eines Kernes, der andere bleibt intakt, es gibt Phenylzyklohexan (Eijkman). Ni bei 200° ist hierfür das passendste Metall. Co wirkt ähnlich. Die Wirkung von Cu ist auf ungesättigte azyklische Verbindungen beschränkt, zyklische werden nicht angegriffen. Styrol $C_6H_5CH:CH_2$ und Phenylacetylen $C_6H_5C:CH$ binden bei 180° mit Ni Wasserstoff zu Alkylzyklohexan $C_6H_{11}CH_2\cdot CH_3$, mit Cu bei 200° entsteht Phenyläthan $C_6H_5CH_2CH_3$. Das Limonen gibt mit Ni Terpen oder Camphan, mit Cu Menthen.

$C\cdot CH_3$

H_2C CH

H_2C CH_2 CH_3

$CH\cdot C$

Limonen CH_2

mit Nickel C_6H_{10} CH_3 / $CH(CH_3)_2$

mit Kupfer

$C\cdot CH_3$

H_2C CH

H_2C CH_2

$CH\cdot CH(CH_3)_2$

Man hat also einen Katalysator, Ni, der Hydrogenisation von Kern und Seitenkette veranlasst, einen anderen, Cu, der nur die Seitenkette hydrogenisiert.

Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen durch Na-Amalgam oder Zinkstaub gibt schlechte Ausbeuten. Bei Gegenwart von Ni bei 90 bis 100° geben Formaldehyddämpfe stets Methylalkohol, Acetaldehyd Aethylalkohol. Auch die höheren Aldehyde geben die entsprechenden Alkohole. Ketone wandeln sich in die entsprechenden sekundären Alkohole um. Bei zyklischen Aldehyden und Ketonen ist die Reaktion komplizierter (siehe weiter unten).

Nitrile geben fette Amine, z. B. Acetonitril $CH_3CN \longrightarrow$ Aethylamin $CH_3CH_2NH_2$, Propionitril $CH_3CH_2CN \longrightarrow$ Propylamin $CH_3CH_2CH_2NH_2$. Gleichzeitig tritt Kondensation ein. Benzonitril gibt Toluol und NH_3 aber kein Benzylamin.

Die katalysierende Kraft ist bei Cu unbegrenzt, Ni ist empfindlicher und wird durch Cl_2, S_2 und Br_2 vergiftet. Man muss also durchaus reines Ni anwenden. Schützt man es vor seinen Feinden, so wirkt es unbegrenzt lange. Verf. hat dasselbe Ni 30 Tage zur Hydrogenisation von Benzol und 20 Tage für die Reaktion Phenol $\longrightarrow$ Zyklohexanol benutzt, ohne dass es schwächer wurde. Ferner entstehen zuweilen nicht flüchtige Produkte, die das Metall verdecken und seine Wirksamkeit vermindern. Für jede Reaktion gibt es eine bestimmte Temperatur, die am günstigsten ist und von der man sich nicht zu weit entfernen muss; durch einige Tastversuche erfährt man sie schnell.

b) Bindung von Wasserstoff unter gleichzeitiger Elimination von chemischen Einheiten. CO_2 und CO geben bei 250 bis 300° Methan

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
$$\text{und } CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O.$$

Stickstoffoxyde werden zu N_2 und NH_3 reduziert

$$NO_2 + H_2 = H_2O + N_2,\ NO + 5H = H_2O + NH_3,$$
$$NO_2 + 7H = 2H_2O + NH_3.$$

Nitromethan und Nitroäthan geben Amine

$$CH_3NO_2 + 3H_2 = CH_3NH_2 + 2H_2O$$
$$CH_3CH_2NO_2 + 3H_2 = CH_3CH_2NH_2 + 2H_2O.$$

Aromatische Nitroderivate werden reduziert: Nitrobenzol, Nitrotoluole und Nitronaphthaline zu Anilin, Toluidin und *α*-Naphthylamin. Ni hat hierfür eine etwas zu grosse Kraft, das Amin wird leicht zu NH_3 und C_6H_6 gespalten

$$C_6H_5NO_2 + 4H_2 = C_6H_6 + 2H_2O + NH_3.$$

Aehnlich Co und Fe, während Cu ohne Störung wirkt, und zwischen 300 bis 400° Nitrobenzol vollständig in Anilin, Nitrotoluol in Toluidin überführt. Statt H_2 kann man auch Leuchtgas verwenden. Aromatische Chlorderivate werden (Meilhe und Sabatier) leicht zu aromatischen Kohlenwasserstoffen überführt. Mono- und Polychlorderivate des Benzols geben mit Ni bei 270° leicht Benzol oder weniger gechlorte Stoffe,

$$C_6H_5Cl + H_2 = HCl + C_6H_6$$
$$C_6H_4Cl_2 + 2H_2 = 2HCl + C_6H_6$$
$$C_6Cl_6 + 6H_2 = C_6H_6 + 6HCl.$$

Chlorphenol gibt Phenol, Chloraniline Anilin, Chlornitrobenzol bei 180° Anilin. Aehnliches geschieht bei Bromderivaten, bei Jodderivaten ist die Reduktion nicht merklich. Verf. meint, dass sich Nickelchlorid bildet, das durch den H_2 immer sofort wieder reduziert wird. Aromatische Ketone geben mit Ni die durch fette Gruppen substituierten Benzolderivate (Darzen), z. B. Azetophenon $\longrightarrow$ Aethylbenzol oder Aethylzyklohexan, Benzaldehyd $\longrightarrow$ Methylzyklohexan.

2. Zersetzungsreaktionen: Bei Gegenwart von Ni und Co (nicht von Cu und Fe) und bei einer Temperatur, die höher ist als die Hydrogenisationstemperatur, zerfällt ohne H_2 das CO nach der bekannten Gleichung:

$$2CO = CO_2 + C.$$

Bei Gegenwart von H_2 zerfällt CO_2

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O.$$

Die Halogenderivate der Fettreihe werden durch verteiltes Ni gespalten: Monochlor- und Monobromderivate geben mit H_2 und Ni bei etwa 300° HCl und Aethylenkohlenwasserstoffe, ähnlich wie Hitze allein die sekundären und tertiären Monohalogenderivate zersetzt:

$$\text{Propylchlorid } CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{Propylen } CH_3CH:CH_2 + HCl,$$
$$\text{Isobutylchlorid } (CH_3)_2CH\cdot CH_2Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{Isobutylen } (CH_3)_2C:CH_2 + HCl.$$

Methylchlorid dagegen zerfällt vollkommen in HCl, H_2 und C, ohne Bildung von Aethylen oder Methan. Jodwasserstoffsäureester zerfallen erst über 360°, sie geben etwas Jod (Zerfall des HJ). Dihalogenierte Methanderivate geben Halogenwasserstoff, C und H_2. Die Spaltungen rühren daher, dass das Ni gleich zuerst durch das HCl u. s. w. vergiftet wird und seine hydrogenisierende Kontaktkraft verliert.

Alkohole werden besonders leicht durch fein verteiltes Cu zersetzt. Man erhält leicht Aldehyde und Ketone. Bei 300° werden alle primären Alkohole angegriffen nach der Formel

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH \longrightarrow H_2 + C_nH_{2n+1}COH.$$

Ausbeute mehr als 50%. Je kleiner das Molekulargewicht des Alkohols, desto leichter geht die Spaltung; bei den drei ersten Gliedern fängt sie unter 200° an, bei 220° wird der Alkohol mit C_4 angegriffen, bei 240° der mit C_5. Ueber 300 bis 320° soll man nicht gehen, denn bei 400° wird das Aldehyd angegriffen

$$C_nH_{2n+1}COH \longrightarrow CO + C_nC_{2n+2}.$$

Die sekundären Alkohole geben mit Cu noch leichter Ketone und H_2. Sekundärer Propylalkohol gibt Aceton, sekundärer Butyl- und Oktylalkohol die entsprechenden Ketone mit 75% Ausbeute, Zyklohexanol gibt Zyklohexanon. Tertiäre Alkohole geben die entsprechenden Aethylenverbindungen. Ni wirkt zu heftig auf Alkohole, und zerstört sie zu CO und Kohlenwasserstoff; der CO zerfällt dabei teilweise in CO_2 und C. Aehnlich wirken Co und Pt-Schwamm.

Säuren lassen sich bekanntlich schwer in Kohlenwasserstoffe überführen, denn der entstehende

Kohlenwasserstoff wird stets teilweise zerstört. Nickel reguliert diese Reaktion. Essigsäuredämpfe geben mit Ni bei 300° $CO_2 + CH_4$, eine bequeme Darstellungsweise von Methan (Absorption der CO_2 mit Alkali). Bei den höheren Gliedern der Säurereihe sind noch Schwierigkeiten vorhanden.

3. Kondensationen. Häufig findet erst Spaltung, dann Kondensation der Spaltungsprodukte statt. Aethylen liefert mit Ni bei 300 bis 400° ein Gemisch aus CH_4, C_2H_6 und flüssigen höheren Kohlenwasserstoffen; Co und Fe wirken langsamer, Cu und Pt anscheinend überhaupt nicht. Die Reaktionen sind sehr wechselnd. Aethylen zersetzt sich zuerst in C, H_2 und den $:CH_2$-Rest. Letzterer wird bei Gegenwart von Ni durch H_2 zu CH_4 ergänzt; oder H_2 wird von dem nachströmenden Aethylen zu Aethan gebunden; oder es wird von $:CH_2$ nur ein H zu $:CH_3$ gebunden, und das gibt mit $:CH_2$ einen höheren Grenzkohlenwasserstoff.

Acetylen gibt nach Meilhe kondensierte Verbindungen, die analog den aus kaukasischem Oel isolierten Kohlenwasserstoffen sind. Doch kann man diese Reaktion ändern. $C_2H_2 + H_2$ mit Ni bei 180° gibt eine gelbe fluoreszierende Flüssigkeit, ähnlich dem rektifizierten Petroleum riechend; sie siedet bei 45°, der Siedepunkt steigt durch Destillation, bei 150° ist die Hälfte abdestilliert, bei 250° bleibt ein fluoreszierender, durch $H_2SO_4 + HNO_3$ nicht angreifbares Produkt, fast ausschliesslich Methankohlenwasserstoffe enthaltend. Dichte (0,791) und sonstige Eigenschaften ähneln den amerikanischen Petroleum. Vielleicht ist dies eine genügende Erklärung für die Entstehung gewisser Petroleumlager. Cu übt eine ähnliche Wirkung auf Acetylen, es entsteht dabei aber gleichzeitig ein fester gelbbrauner Kohlenwasserstoff, der das Metall zudeckt. Durch heisse HCl erhält man ihn kupferfrei; die Analyse weist auf C_7H_6 hin; Verf. nennt ihn Cupren; er brennt wie Zunder und hat anscheinend eine sehr komplizierte Molekel.

Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ mit H_2 über Ni geleitet, gibt HCl und eine voluminöse gelbe Masse, unlöslich in verschiedenen Reagentien, der Formel $(C_7H_6)_n$ entsprechend, wahrscheinlich Cupren. Mit rauchender HNO_3 gibt er das Nitroderivat $(C_7H_5NO_2)_n$. Phenylacetylen gibt das symmetrische Diphenylbutan $C_6H_4CH_2CH_2 \cdot CH_2CH_2C_6H_4$. H. D.

ib. (17. 5. 05), 525—526. Zehnte Versammlung niederländischer Naturforscher und Aerzte in Arnhein, 27. bis 30. April 1905. Ein kurzes Referat, aus dem folgende Vorträge erwähnt seien: P. van Dyk, „Ueber das elektrochemische Aequivalent des Silbers"; Verf. fand mit J. Kunst zusammen nach der Methode von Kohlrausch mit einem Magnetometer im Mittel aus 24 Bestimmungen 0,0111823. Gegenüber den Messungen von Richards liegt ein Unterschied von 0,023% vor. P. Kohnstamm, „Ueber den osmotischen Druck"; die scheinbar voneinander abweichenden Meinungen von van't Hoff, Meyer, Lorentz u. s. w. über den osmotischen Druck sind alle richtig, abgesehen von derjenigen, wonach die Flüssigkeiten als Gase angesehen werden (?). — E. Cohen, „Ueber explosives Antimon. — W. Meyerhoffer, „Ein altes Problem in neuer Beleuchtung"; die Reaktion

$$K_2SO_4 + BaCO_3 = K_2CO_3 + BaSO_4$$

gibt einen Fall von reziproken Salzpaaren. W. Reinders, „Ueber Silberamalgam"; Ag und Hg stellen sich in ihren Nitraten ins Gleichgewicht. Lösungen von 0 bis 2,5% $AgNO_3$ geben Amalgame von 0 bis 0,077% Ag, mit der EMK gegen Hg von 0 bis 0,4 Millivolt. In Lösungen von 2,5 bis 18% $AgNO_3$ entsteht das Amalgam Ag_3Hg_4, in konzentrierteren Lösungen Ag_3Hg_2 mit einer EMK von 21 bis 41 Millivolt. Mit 40 bis 100% $AgNO_3$ entsteht Ag_3H.

ib. (29. 3. 05), 325—329. Wilhelm Biltz. Ueber einige Tagesfragen auf dem Gebiete der Kolloïd-Chemie. Verf. bespricht die neueren Versuche über Kolloïde und gibt zum Schluss eine Liste von technischen Problemen, die in dieses Gebiet schlagen. H. D.

ib. 29 (20. 5. 05), 550—554. A. Skrabal. Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Jodwasserstoff und die Reaktionen der unterjodigen Säuren. Bekanntlich wird aus einer KJ-Lösung durch Oxydation Jod ausgeschieden, eine Reaktion, die zur Maassanalyse benutzt wird. Verf. stellt die Formeln zusammen, die den auf dieser Reaktion basierten Methoden zu Grunde liegen. Die Gleichungen hören aber auf, richtig zu sein, wenn man nicht, wie bei der Maassanalyse bis zum Schluss überschüssiges KJ hat; bei überschüssigen Oxydationsmitteln ist der Verlauf der Reaktion oft ein anderer. Der Verf. hat diese Reaktionen bei überschüssigen Oxydationsmitteln untersucht und gibt folgende Zusammenfassung: Bei der Einwirkung von verdünnter saurer Lösung von HJ auf überschüssiges Oxydationsmittel entsteht neben HJO_3 auch HJO; bei der Hydrolyse des Jods bildet sich vorübergehend HJO. Die Farbe der Lösung ist grünlichgelb bis braun, je nach der Konzentration. Die verdünnten Lösungen riechen nach Jodoform, die konzentrierteren infolge der Zersetzung nach Jod. In saurer Lösung zerfällt HJO in $HJO_3 + J$. Der Zerfall wird beschleunigt nach dem Massenwirkungsgesetz durch Entfernung der Reaktionsprodukte, durch Zusatz von Jodiden, durch Verminderung der $H^{\cdot}$-Konzentration und durch Zugabe solcher Reduktionsmittel, welche J zu J' reduzieren. Bei der Oxydation von HJ entsteht wahrscheinlich das HJO primär. H. D.

ib. (24. 5. 05), 565—566. A. J. van der Velde. Ueber die Bestimmung der Giftigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse. Es handelt sich in diesen Untersuchungen hauptsächlich um die Giftwirkung von Alkohol. H. D.

ib. (3. 6. 05), 599—604. Paul Rohland. Ueber einige neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorieen auf organische Vorgänge. Verf. betont, dass die meisten Teilgebiete der Chemie und die verwandten Gebiete einen grossen Nutzen von der physikalischen Chemie gezogen haben, und dass dieser von vielen Seiten durchaus anerkannt sei. Weniger anerkannt sei der grosse Nutzen, welchen sie der organischen Chemie leistet. Verf. führt eine grosse Anzahl von Beispielen an, die die hohe Bedeutung der physikalisch-chemischen Theorieen für die organische Chemie illustrieren. H. D.

ib. (29. 7. 05), 803—804. K. Jene. Ueber die Anwendung einer elektrolytischen Zinkbestimmungsmethode in der Praxis. Verf. beschreibt die nichtelektrolytischen Methoden, die er in einem oberschlesischen Eisenhüttenlaboratorium vorgefunden hat, und betont die Schwierigkeit der Ausführung. Demgegenüber sei eine elektrolytische Zn-Bestimmungsmethode, die von v. Voregger-Greiffenturn herrührt, praktisch und einfach (Dissertation, Bern 1896). Die Methode ist kurz folgende: Der neutralen oder schwach sauren $ZnSO_4$-Lösung werden 3 bis 4 g festes reines $NaOH$ zugesetzt. Dann wird in einer Classenschen Schale mit 3,8 bis 4,3 Volt und 1 Amp. bei 50° elektrolysiert. Die Dauer bei 0,2 bis 0,25 g Zn ist etwa 2 Stunden. Die Doppeloxalat- und Cyanidmethode sind unbequem, weil die Lösung für sie erst von Fe, Al und Mn befreit werden muss. Dies ist bei der Voreggerschen Methode nicht nötig. Um den Einfluss dieser fremden Metalle zu studieren,

wurde eine reine $ZnSO_4$-Lösung der Reihe nach mit $Fe_2(SO_4)_3$, Alaun und $MnSO_4$ in wechselnden Mengen versetzt und elektrolysiert. Die Resultate waren genau, das *Zn* vollkommen rein. Die durch den Zusatz von $NaOH$ gefällten Oxyde schwimmen während der Elektrolyse in der Schale, ohne Störung zu verursachen. Viel Eisen verzögert die Fällung; sie dauerte bei 0,15 g *Zn* aber nie länger als 2 Stunden und 20 Minuten. Verf. wandte diese Methode nun auf *Zn*-Staub, Ofenbruch und *Zn*-Erz an. Sie wurden in Königswasser gelöst und mit H_2SO_4 abgeraucht. Dann wurde in Wasser gelöst, aufgekocht, filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Bei geschicktem Arbeiten erhält man nicht mehr als 80 bis 100 ccm, und das Filtrat ist so direkt für die Elektrolyse geeignet. Man löst darin 4 bis 7 g festes $NaOH$, und die auf 50° erwärmte Natriumzinkatlösung wird mitsamt den darin herumschwimmenden Oxyden in die Elektrolysierschale hinübergespült. Kathode ist eine verkupferte *Pt*-Schale oder eine *Ni*-Schale. Im übrigen sind die Vorschriften wie oben angegeben. Eine solche *Zn*-Bestimmung dauert mitsamt der Einwage nicht mehr als 5 Stunden. Verf. gibt eine Tabelle von Versuchsergebnissen, die die Brauchbarkeit der Methode beweist. H. D.

ib. (16. 8. 05), 856—861. O. Brunck. Fortschritte auf dem Gebiete der Metallanalyse. Nach einer Einleitung, die die allgemeinen Fortschritte der Elektroanalyse bespricht, werden die für die Technik brauchbaren Methoden für die Metalle *Cu*, *Ag*, *Au*, *Zn*, *Hg*, *Al*, *Sn*, *Pb*, *As*, *Sb*, *Bi*, *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Co* und *Pt*, die im Jahre 1904 veröffentlicht sind, eingehend erörtert. H. D.

ib. (7. 10. 05), 1072—1074. M. Couleru. Chloratbestimmungen und Ausbeuteberechnungen in der elektrolytischen Industrie der Chlorate. Verf. beschreibt die direkten und indirekten chemischen Methoden zur Chloratbestimmung und die bekannten gasanalytischen Methoden zur Verfolgung des Verlaufs der Chloralkalielektrolyse. H. D.

ib. (11. 10. 05), 1081—1083. Louis Kahlenberg. Ueber das Problem der Lösungen. Verf. entwickelt seinen bekannten Standpunkt und plädiert für die Abschaffung der Dissociationstheorie und die Annahme seiner Privattheorie. Wir können seine Gedanken als bekannt voraussetzen, wollen uns aber nicht versagen, den Schluss wörtlich anzuführen: „Auch bedarf es wohl kaum der Erwähnung, dass für die Fortschritte der Physiologie, welche durch die jetzigen Auffassungen über das Wesen der Lösungen meines Erachtens mehr gehemmt als gefördert werden, die hier dargestellten Andeutungen über das Problem der Lösungen künftig von Belang sein werden." Ref. glaubt nicht, dass Kahlenberg mit dieser Bemerkung bei den Physiologen sehr viel Anklang finden wird, da gerade Physiologen diejenigen sind, die die Bedeutung der Dissociationstheorie für ihre Wissenschaft durchaus anerkennen. Ref. kann sich auch nicht zu der Annahme entschliessen, dass Kahlenberg mehr von der Physiologie versteht als die Physiologen. H. D.

ib. (25. 10. 05), 1123—1125. H. Lorent. Der Kongress für Radiologie und Ionisation in Lüttich. Ein kurzer Bericht, der sich des längeren mit der Elektronentheorie an sich beschäftigt und davor warnt, ihr eine solche Gefolgschaft zu leisten wie der Dissociationstheorie geleistet worden ist. H. D.

ib. (18. 11. 05), 1201. A. Gockel. Weiteres über die Radioaktivität einiger Schweizer Mineralquellen. Fortsetzung der auf S. 386 besprochenen Arbeit mit Mitteilung einer Reihe von Einzelheiten. H. D.

ib., 1201—1202. Th. Bokorny. Uebereinstimmendes Verhalten der Metalle der Kupfergruppe (Kupfer Quecksilber, Silber) gegen Zellen der niederen Pflanzen. Verf. beschreibt die höchst merkwürdige Eigentümlichkeit, dass diese Salze noch in einer Verdünnung von 1 : 100000000 Giftwirkungen verursachen. Das rührt daher, dass diese Metalle mit dem Inhalt der Zellen reagieren und sich in Form fester, unlöslicher Verbindungen absetzen. Die Zelle saugt somit sozusagen das ganze Metall aus grossen Mengen von Lösungen in sich auf, wodurch die Vergiftung zu stande kommt. Andere Metalle zeigen diese Eigentümlichkeit nicht. Verf. gibt noch Einzelheiten über mehrere Arten von lebenden Wesen. H. D.

ib. (13. 12. 02), 1278—1279. F. Winteler. Ueber Salpetersäure aus Luftstickstoff. Verf. schliesst an das auf S. 328 besprochene Buch von Brode an, in welchem einige interessante geschichtliche Daten über die Salpetersäurebildung vergessen worden sind. Verf. stellt diese, grösstenteils aus der ältesten Zeit stammenden Arbeiten zusammen. H. D.

Zeitschr. f. Instrumentenkunde 25 (Sept. 05), 273—278. F. Hoffmann und R. Rothe. Ueber das Registriergalvanometer von Siemens & Halske und eine damit gefundene Anomalie im flüssigen Schwefel. Das registrierende Galvanometer mit Le Chatelier-Thermoelement, von dem die Reichsanstalt ein besonders empfindliches Exemplar besitzt, wurde zur Aufnahme der Schmelzkurve des Schwefels benutzt. Die Empfindlichkeit in der Gegend von 150° betrug 1 mm Ausschlag pro 0,5°. Verff. fanden ausser dem Umwandlungspunkt und Schmelzpunkt noch einen ausgezeichneten Punkt bei 160°; wahrscheinlich liegen im flüssigen Schwefel zwei in Viskosität und Farbe verschiedene Polymere vor, die im Gleichgewicht vollkommen mischbar sind. (Phys.-techn. Reichsanstalt.) H. D.

ib. (November 05), 339—340. A. Bestelmeyer. Leitendmachen von Quarzfäden. Die galvanische Versilberung der für Elektrometer bestimmten Aufhängefäden aus Quarz beeinträchtigt die elastischen Eigenschaften des Fadens; die von Dolezalek empfohlene Benetzung mit einem hygroskopischen Stoff ($CaCl_2$) verhindert ein scharfes Trocknen des Instrumentes, auch ist bei dünnen Fäden im geheizten Zimmer die Leitfähigkeit nicht immer genügend gross. Verf. platiniert den Quarzfaden, indem er ihn an die *Al*-Anode in einem luftleeren Raum anhängt, der eine *Pt*-Kathode gegenübersteht. Die Kathode zerstäubt und überzieht den Faden schnell mit einem genügend leitenden Ueberzug von *Pt*. Die Fäden erleiden keine Aenderung der Direktionskraft, bekommen keine elastische Nachwirkung und behalten die Leitfähigkeit dauernd. (Göttingen.) H. D.

Physik. Zeitschr. 6 (15. 12. 05), 897—903. Heinrich Willy Schmidt. Ueber den Zerfall von Radium *A*, *B* und *C*. Nach Rutherford macht die feste aktive Materie, die sich aus *Ra*-Emanation bildet, drei schnelle Umwandlungen durch: $A \longrightarrow B$ (Halbwertsperiode 3 Minuten, nur Aussendung von α-Strahlen), $B \longrightarrow C$ (21 Minuten, keine Strahlung), $C \longrightarrow D$ (28 Minuten, Aussendung aller drei Strahlenarten). Aus Versuchen von Curie und Danne schliesst Rutherford, dass die zweite Umwandlung schneller vor sich geht als die dritte, und dass die Temperatur einen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Produktes *C* hat. Verf. verfolgt diese Fragen durch eine Anzahl von Versuchen, deren Kurven mitgeteilt werden. Die Ergebnisse sind: Unter der Annahme, dass die Verwandlung von Radium *B* in Radium *C* langsamer verläuft als $C \longrightarrow D$, erklären sich die von

Curie beobachteten Erscheinungen, ohne dass eine Abhängigkeit der Radioaktivitätskonstanten von der Temperatur vorhanden zu sein braucht; dies würde auch der erste aufgefundene Fall sein, dass die Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit einer radioaktiven Substanz beeinflusst. Die Umwandlung $B \rightarrow C$ ist nicht strahlenlos, sondern es gehen Strahlen aus, die etwas durchdringender sind als α-Strahlen, aber viel weniger durchdringend als β-Strahlen. Vielleicht gehören sie zu dem von J. J. Thomson entdeckten neuen Strahlentypus (Proc. Camb. Phil. Soc. **31**, Teil 1), die auch von Thor ausgehen und vielleicht alle sogen. strahlenlosen Umwandlungen begleiten. (Giessen.)

H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. Soc. Chem. Ind. 24 (15. 6. 05), 589—592. R. S. Hutton. Recent Advances in the Electro-Metallurgy of Iron and Steel. Beschreibung der neuesten Verfahren und Kostenrechnungen.

ib. 24 (30. 11. 05), 1157—1160. H. S. Duckworth. Application of Electrolytic Chlorine to Textile Bleaching. Beschreibung und Kostenrechnung über den Haas-Oettel-Apparat.

Metallurgie 2 (8. 10. 05), 393—428. Leistung metallurgischer Oefen. Vergl. S. 196.

Elektrotechn. Anz. 22 (21. 17. 05), 1273—1274. Industrielle Ausbeutung des Stickstoffes der Luft durch Elektrizität. Aus dem Vortrage von O. N. Witt.

Chemiker-Ztg. 29 (1. 3. 05), 218—219. B. Setlik. Ueber das Calcium metallicum des Handels. Verf. beschreibt einige Beobachtungen über die Eigenschaften des *Ca*. Das Metall, welches die Bitterfelder Fabrik in den Handel bringt, ist mit einer rötlichbraunen Oxydhaut überzogen, die es vor weiterer Zersetzung schützt. Es zersetzt Wasser zuerst schnell, dann langsamer, weil es sich mit einer $Ca(OH)_2$-Haut bedeckt. Der entwickelte H_2 enthielt reichlich Siliciumwasserstoff, keinen Phosphorwasserstoff. Das Metall lässt sich schneiden, ist zähe und hämmerbar; durch Hämmern wird es spröde. Die Härte liegt zwischen *Zn* und *Cd*. Spezifisches Gewicht ist 1,54 bis 1,58, das Bitterfelder Präparat enthielt 17,75% *Ca*, 0,9% *Mg*, 0,85% *Si*, 0,14% *Fe* und 0,37% *Al*. In H_2 erwärmt, nahm es 4,9% an Gewicht zu, was annähernd der Formel CaH_2 entspricht. Weder in neutraler noch in saurer Lösung reduziert es organische oder unorganische Verbindungen, wie Alkohol Essigsäure, Nitrobenzol, nicht einmal Permanganatlösung. Verf. beschreibt die Darstellung einer Kupfercalciumlegierung. Es gelang, Bronzen bis zu 13,4% *Ca* darzustellen. H. D.

ib. 29 (11. 3 05), 261—263. Hans Stockmeier. Fortschritte der chemischen Metallbearbeitung und verwandter Zweige. Verf. bespricht die Galvanotechnik, radioaktive Metallüberzüge, Massengalvanisierung, Metallfärbung, Bronzepulver und Blattmetall, Spiegelfabrikation.

ib. 29 (19. 4. 05), 424. Carl Goldschmidt. Zur Metallurgie des Silbers. Um aus Ag_2SO_4 (Röstgut von Ag_2S) in guter Ausbeute und schnell *Ag* zu fällen, eignet sich *Co* besser als *Cu* oder *Fe*.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 10. Mai 1906:

1 b. M. 25 147. Vorrichtung zur magnetischen Scheidung, bei der eine Trommel zwischen Magnetpolen um einen feststehenden Eisenkern rotiert. Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M. 17. 3 04.

6 d. E. 11 197. Verfahren zur Entwässerung von Alkoholen, insbesondere von Aethylalkohol. Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld. 29. 9. 05.

12 e. Sch. 22 268. Gefäss zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten. G. Lüttgen, Berlin-Halensee. 24. 6. 04.

12 i. F. 19 165. Luftozonisierungsapparat; Zus. z. Pat. 162911. H. J. Wessels Graf de Frise, Paris. 9. 8. 04.

12 i. G. 21 092. Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure. C. W. Grosse-Leege, Billancourt, Seine. 15. 3. 05.

12 o. E. 10800. Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus festem Aetzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck. Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld. 14. 4. 05.

12 o. K. 30 341. Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der Cellulose; Zus. z. Anm. K. 31 034. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 15. 9. 05.

12 o K. 31 034. Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der Cellulose. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 22. 8. 05.

12 p. C. 13 844. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-4-dialkyl-3,5-diketo- und 5-imino-3-ketopyrazolidinen. M. Conrad, Aschaffenburg. 29. 7. 05.

12 p. F. 18672. Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diiminopyrimidinen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18. 3 04.

12 p. F. 20092. Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins; Zus. z. Pat. 158591. E. Merck, Darmstadt. 5. 7. 04.

12 p. F. 20986. Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diiminopyrimidinen; Zus. z. Anm. F. 18672. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5. 7. 04.

12 p. M. 27 526. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Pat. 165223. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19. 10. 04.

22 p. W. 23 405. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. O. Wolfes, Darmstadt. 10. 2. 05.

21c. A. 12688. Einrichtung zur selbsttätigen Regelung der Leistung von Dynamomaschinen bei Ladung von Sammlerbatterieen. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 28. 12. 05.

21h. E. 10722. Elektrischer Ofen für kontinuierliche Metallgewinnung. Edelmann & Wallin, Charlottenburg. 21. 3. 05.

40a. T. 8621. Verfahren zur Behandlung von Steinen und Rohmetallen im Flamm- oder Gasofen. H. G. Ch. Thofehrn und B. de St. Seine, Paris. 22. 12. 02.

Vom 14. Mai 1906:

12f. K. 29285. Rohr für die Konzentration von Säuren und anderen Metall angreifenden Flüssigkeiten. G. Krell, Bruchhausen b. Hüsten i. W. 31. 3. 05.

40a. K. 30055. Verbindung zwischen Vorlage und Staubfänger (Allonge) eines Zinkreduktionsofens, welche in jeder Lage dicht schliesst, aber bequem wieder zu lösen ist. R. Kessler, Stolberg, Rhld. 31. 7. 05.

40a. W. 24706. Verfahren zum Brikettieren von Metallabfällen und Erzen. L. Weiss, Budapest. 27. 2. 04.

Vom 17 Mai 1906:

12e. C. 13903. Vorrichtung zum Waschen und Reinigen von Gasen. G. M. Capell, Passenham, Grossbritannien. 28. 8. 05.

12e. D. 16138. Gasreiniger und -Kühler, besonders für Sauggasanlagen mit mehreren mit Filtermaterial gefüllten und mit Wasser berieselten Kammern. Deutsche Sauggas-Lokomobil-Werke, G.m.b.H., Hannover. 9. 8. 05.

12k. F. 19764. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat. W. Feld, Hönningen a. Rh. 1. 2. 05.

12k. P. 13709. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke G. m. b. H., Berlin. 30. 1. 02.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 14. Mai 1906:

12g. 172680. Apparat zum Entwickeln von Gas unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe. H. Stroh, Heilbronn a. N. 14. 4. 04.

12g. 172681. Einrichtung zum Durchlichten von Flüssigkeiten mit Quecksilberlicht behufs Erzeugung einer chemischen Reaktion. Schott & Gen., Jena. 3. 3. 05.

12i. 172508. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumpersulfat aus Natriumsulfat. Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg, und E. Müller, Dresden. 28. 8. 04.

12l. 172682. Quecksilberkathode für die Elektrolyse von Salzlösungen. A. Sinding-Larsen, Christiania. 31. 7. 04.

12o. 172653. Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der der Formel $C_{13}H_{22}O_2$. P. Coulin, Genf. 5. 5. 04.

12o. 172654. Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15. 9. 03.

12p. 172683. Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloïdaler Form enthaltenden Substanzen; Zus. z. Pat. 164663. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 25. 7. 02.

12p. 172684. Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 2[1], 1[1]-Anthracin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11. 8. 05.

12q. 172568. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 11. 3. 05.

12q. 172569. Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten. M. Bodenstein, Leipzig. 30. 7. 05.

12q. 172642. Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 4. 03.

21b. 172686. Einrichtung an Thermoelementen zur Sicherung der Verbindungsstellen der Elektroden. W. E. Haskell, Boston. V. St. A. 28. 10. 04.

21c. 172573. Flüssigkeitswiderstand; Zus. z. Pat. 142059. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 29. 10. 05.

40a. 172586. Verfahren zur Abröstung von Zinkblenden ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff; Zusatz z. Pat. 160694. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln. 20. 5. 03.

40a. 172587. Vorrichtung zur Verhütung von Flugstaubbildung in Röstöfen mit übereinander liegenden Herden und gesonderten Durchgängen für die aufsteigenden Gase und das niederfallende Erz; Zus. z. Pat. 165270. E. W. Kauffmann, Köln. 2. 3. 04.

40a. 172696. Verfahren zum Vorwärmen der Beschickung eines mit abwärts gerichtetem Zuge arbeitenden Schachtofens unter Ausnutzung der Abhitze der an den Schachtofen angeschlossenen Schmelzöfen; Zus. z. Pat. 164330. Le Roy W. Stevens und B. Timmermann, Chicago. 12. 1. 04.

40c. 172529. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogenannten Ceritmetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym u. s. w.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle. W. Borchers, Aachen, und L. Stockem, Nürnberg. 24. 9. 05.

49f. 172637. Verfahren zum Löten von Aluminium, bezw. aluminiumreichen Legierungen mittels Vor- und Hauptlot. O. Kuhn, R. Gebhardt und H. Grabert, Berlin. 12. 3. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 1. Juli 1906.

Kl. 12a. C. Remo, Rom. Verfahren zur Verminderung des Kohlenstoff- und Elektrodenverbrauches bei in elektrischen Oefen ausgeführten Reduktionsprozessen und besonders bei Herstellung von Carbiden. Bei der Herstellung von Calciumcarbid oder Cyanamid wird dem Reaktionsgemisch nur so viel Kohlenstoff zugefügt, als mit dem Metall zur Bildung des Carbides in Verbindung treten soll, wobei der Kohlenstoff sowie die Elektroden mit einem das Produkt nicht beeinflussenden feuerbeständigen Material überzogen sind.

Kl. 21b. Société des Accumulateur Schmitt, Meyer & Cie, Paris. Sammlerplatte mit wirksamer Masse in Form lose aufeinander ruhender Körner, dadurch gekennzeichnet, dass die die leitende Platte zusammensetzende Reihe von parallelen Plättchen, welche zur Sicherung einer vollkommenen

Verteilung der elektrischen Wirkung im Innern der wirksamen Masse angeordnet sind, an den auf einer Seite gelegenen Enden durch ein lotrechtes Band verbunden und an den gegenüberliegenden, umgebogenen Enden frei sind.

Kl. 21g. Metallurgische Gesellschaft, A.-G. in Frankfurt a. M. und Maschinenbau-Anstalt Humboldt in Kalk bei Köln als Rechtsnachfolgerinnen des F. O. Schnelle, Frankfurt a. M. Einrichtung zur elektrischen Ladung von der elektrostatischen Aufbereitung dienenden Scheidevorrichtungen. Den zu ladenden Teilen der Scheidevorrichtung werden aus einer Hochspannungs-Elektrizitätsquelle periodisch wechselnden Potentials kleine Elektrizitätsmengen jeweils gleichen Potentials in rascher Aufeinanderfolge zugeführt.

BÜCHERSCHAU.

Zentralblatt für Eisenhüttenwesen. Vollständiger Bericht über alle Zweige des Eisenhüttenwesens und seiner Hilfswissenschaften. Unter ständiger Mitwirkung vieler Fachgenossen herausgegeben von Dr. **F. Benningson.** I. Jahrgang. 1. Heft. Verlag der Berliner Union-Verlagsgesellschaft. Preis jährlich für 12 Hefte 24 Mk. Erstes Heft 80 S.

Es ist in letzterer Zeit von vielen der Gedanke ausgesprochen worden, dass es wünschenswert sei, die referierende chemische Literatur mehr und mehr zu zentralisieren, hauptsächlich deshalb, weil das Anfertigen vieler Referate über denselben Gegenstand doch eine Energieverschwendung ist. Dabei treten in neuester Zeit viele referierende Zeitschriften auf, die nur ein ganz spezielles Gebiet behandeln. Ich glaube nicht, dass das zum Vorteil der Gesamtheit, oder zum Vorteil des einzelnen Lesers dient. Mancher, der bisher das Chemische Zentralblatt regelmässig las oder wenigstens durchblätterte, wird sich jetzt mit dem „Zentralblatt" seines Spezialfaches begnügen; die Chemikerwelt wird dadurch einseitiger werden und das eminent nützliche Chemische Zentralblatt wird dadurch an Unterstützung verlieren. Etwas kann man sich mit der Hoffnung trösten, dass diese Spezial-Zentralblätter vielfach Eintagsfliegen sein werden, denn für ein gutes Referatenblatt ist ein grosser Leserkreis erforderlich. Hier gibt es aber Ausnahmen, und wenn ein Fach geeignet ist, in dieser Beziehung eine Ausnahme zu bilden, so ist es das Eisenhüttenfach, das mit seiner Interessensphäre ein sehr viel grösseres Gebiet umfasst, als das Chemische Zentralblatt im stande ist zu behandeln. Auch ist die Anzahl von voraussichtlichen Lesern grösser als in irgend einem anderen Spezialfach der angewandten Chemie. Wie das vorliegende Zentralblatt pekuniär abschneiden wird, ist deshalb schwer vorauszusagen, denn das Eisenhüttenfach verfügt anderseits über eine vorzügliche Zeitschrift und ein vorzügliches Jahrbuch. — Der Inhalt teilt sich in vier Teile. Der erste Teil umfasst: Kohle und Erz; Brennmaterial und Feuerungen; Feuerfeste Materialien; Schlacke; Pyrometrie; Oefen und Nebeneinrichtungen; Generatoranlagen. II. Teil: Werksanlagen und Transportvorrichtungen; Maschinelle Einrichtungen; Roheisenerzeugung; Giessereiwesen; Schmiedbares Eisen; Verarbeitung des Eisens; Werkzeugmaschinen und Eisenkonstruktionen. III. Teil: Chemisches; Physikochemisches und Metallographisches; Verbindungen und Legierungen des Eisens; Eigenschaften des Eisens; Materialprüfung und Prüfung von Maschinen. IV. Teil: Geschichtliches; Wirtschaftliches; Verordnungen u. s. w.; Patentschau. Emanzipiert man sich von den oben ausgeführten Bedenken, die vielleicht mancher Leser nicht teilen wird, so wird man das Unternehmen, soweit man nach dem ersten Hefte urteilen kann, rückhaltlos loben. Die Referate, die ich darin gelesen habe, sind gut, die äussere Ausstattung, Druck, Figuren, besser, als man sie sonst wohl in Referatenblättern findet. Die Auswahl des Gebotenen scheint mir vorzüglich zu sein.

H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Czernowitz. Professor der Chemie Dr. R. Pribram ist in den Ruhestand getreten.

Hannover. Dr. J. Starck-Göttingen wurde als Dozent für Physik berufen und erhielt den Titel Professor.

Marburg. Dem Begründer der Metallgesellschaft in Frankfurt a. M., W. Merton, wurde anlässlich des 25jährigen Geschäftsjubiläums der Gesellschaft die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

Leipzig. Prof. Dr. W. Ostwald tritt am 30. September in den Ruhestand.

Zürich. Dr. E. Berl habilitierte sich für Chemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1121. Fink, Colin G., Leipzig, Linnéstrasse 2.

„ 1122. Margulies & Co., B., Wien IV/1, Technikerstrasse 5.

Nr. 1123. Diethelm, B., Dipl. Chemiker, Dresden, Christianstrasse 23.

„ 1124. Fischer, Arthur, Ingenieur, Assistent am anorganischen und elektrochemischen Institut, Aachen.

„ 1125. Moscicki, Ignaz, Ingenieur, Freiburg (Schweiz), Physikalisches Institut der Universität.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 1. Juni 1906. Nr. 22. (S. 393—400.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DER ALKOHOLATE UND DER ALKOHOLAT-CARBONSÄUREESTER.

Von *Béla Szilárd.*

Mit der Elektrolyse des (Aethyl- und Methyl-) Alkohols haben sich bis jetzt hauptsächlich Davy[1]), Lüdersdorff[2]), Ritchie und Connel[3]), Kolbe[4]), Kempf[5]), D. Almeida und Dehérain[6]), Jaillard[7]), Renard[8]), Löb[9]), Elbs und Brunner[10]) und Connel[11]) befasst, dagegen mit der der Alkoholate Habermann[12]).

Mein Zweck war, ausser den Habermannschen Experimenten einige neue durchzuführen, d. h. nach den später gewonnenen Resultaten die Herstellung einiger neuen Alkoholate, bezw. alkoholat-carbonsaurer Ester zu versuchen.

Vor allem verfertigte ich aldehyd- und wasserfreien Aethyl-, bezw. Methylalkohol.

Das Entfernen des Aldehyds aus den Alkoholen geschah durch ein von mir gefundenes Verfahren: Der Alkohol wird durch wenig metallisches Natrium basisch gemacht und dann mit frisch bereitetem Silberplumbit gemengt. Das metallische Natrium kann eventuell ganz wegbleiben. Die auf 24 Stunden beiseite gestellte und inzwischen einige Mal gut aufgeschüttelte Flüssigkeit wird filtriert und in der bekannten Weise mittels Calciumoxyd — aber mit besonderer Vorsicht — entwässert.

Das spezifische Gewicht des so hergestellten, vollkommen aldehydfreien Alkohols war bei Methylalkohol (15,56° C.) 0,79700, bei Aethylalkohol (20° C.) 0,78990. Also waren beide fast vollständig absolut.

Weil das Abwägen des metallischen Natriums sehr schwierig ist, schien es am zweckmässigsten, eine Lösung von unbestimmter Konzentration herzustellen. Der Natriumgehalt wurde dann in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Titrieren mit 0,1 n. Salzsäure bestimmt. Die so hergestellte Flüssigkeit von bestimmter Konzentration wurde dann mit absolutem Alkohol bis zur entsprechenden Konzentration verdünnt.

Das zu den Experimenten dienende Gefäss ist ein **U**-förmiges, breiteres Rohr, welches am oberen Teil an beiden äusseren Seiten noch mit Seitenrohren versehen ist, welche wieder in Gasbüretten münden. Als Elektroden wurden zwei Platinfolien von je 10 qcm Oberfläche, die in Glasröhren geschmolzen waren, benutzt. Die Glasröhren, welche die Elektroden halten, reichen mit ihren schmalen Enden durch nach oben gekehrte Kautschukstöpsel hinunter bis zur Flüssigkeit, wodurch ihre Lage ohne Auseinandernehmen des Apparates geändert werden kann.

Um die Diffusion der sich entwickelnden Gase zu verhindern, wird der über den Stöpseln befindliche Raum mit Quecksilber ausgefüllt.

Vorerst musste man das Verhalten verschiedener verdünnter Flüssigkeiten beobachten. Als konstante Stromquelle diente eine Akkumulatorbatterie von 110 Volt Spannung. Die Stärke des Stromes wurde nicht gemessen, das entsprechende Optimum wurde immer durch Versuche — wie später beschrieben — festgestellt.

Ich variierte sowohl die Stärke des Stromes wie auch die Konzentration der Flüssigkeit.

Wenn die Stromintensität dieselbe ist und man die Konzentration der Flüssigkeit variiert, erhält man folgende Resultate, sowohl bei dem Aethyl- wie bei dem Methylalkoholat:

Bei einprozentiger Lösung: Starke Gasentwicklung an der Kathode, aber sonst keine unmittelbar bemerkbare Veränderung.

Bei zweiprozentiger Lösung: Verhielt sich so wie die einprozentige Lösung, ausserdem entwickelte sich aber bei der Anode ein wenig Gas, auch setzte sich ein wenig Salz ab.

Bei vierprozentiger Lösung: Wie die zweiprozentige, doch ist die sich in der Anode absetzende Salzmenge viel grösser. Sie umhüllt langsam die ganze Oberfläche der Elektrode, später löst sie sich ab und sinkt auf den Boden des Gefässes. Die über dem Salze sich befindende Lösung gibt, wie auch in den vorigen Fällen, Aldehydreaktionen.

Bei siebenprozentiger Lösung: Die Flüssigkeit ist sehr dick, trübt sich durch den Strom, aber es bildet sich nur sehr wenig Salz.

Dann wurde bei konstanter Konzentration die Stromintensität variiert.

1) Gilb. Ann. **12**, 356.
2) Pogg. Ann. **19**, 77.
3) Journ. de Chimie méd. **1835**, 511.
4) Ann. Chem. Pharm. **69**, 257.
5) Journ. pr. Ch. **2**, 4, 46.
6) Compt. rend. **51**, 214.
7) Compt. rend. **58**, 1203.
8) Ann. chim. phys. V, **17**, 290.
9) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 315.
10) Z. f. Elektroch. **5**, 604.
11) Phil. Mag. **18**, 47.
12) Monatshefte für Chemie **7**, 529.

Bei einem verhältnismässig schwachen Strome konnte man bei ein- und zweiprozentiger Lösung nichts wahrnehmen, dagegen bildet sich bei der vierprozentigen Lösung auch schon in diesem Falle Salz. Verstärkt man den Strom, so kann man die oben beschriebenen Erscheinungen sehen. Verwendet man aber einen noch stärkeren Strom, so bildet sich an der Anode ausser dem Salze auch ein wenig Gas. Bei einem ganz starken Strome dagegen bildet sich bei der vierprozentigen Lösung, welche für die späteren Experimente immer benutzt wurde, an beiden Elektroden nur Gas.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass das Optimum der Salzbildung bei einer vierprozentigen Lösung und bei einem so starken Strome liegt, welcher eben noch keine Gasentweichung an der Anode verursacht. Man muss aber bemerken, dass diese Reaktion sich gleich glatt vollzieht bei Natriummethylat oder -äthylat, aber nur dann, wenn das Experimentiergefäss sehr **gut gekühlt**, und wenn die angewandten Alkohole **wirklich absolut** waren. Andernfalls tritt Bräunung der Flüssigkeiten ein, und statt der Salze bilden sich teilweise Harze. Die sich ausscheidenden Salze wurden mittels Saugpumpe rasch filtriert, mit absolutem Alkohol gut abgespült und dann in Wasserstoffatmosphäre getrocknet.

Die Salze entwickeln mit Säuren Kohlensäure, ausserdem scheidet sich der entsprechende Alkohol ab, welcher durch den Geruch wahrnehmbar ist. Die Analysen wurden mit den so zersetzten Salzen ausgeführt.

In dem einen Falle ergab sich: Natrium 23,44 %, Kohlensäure 44,29 %, Methoxyl 31,30 %.

In dem anderen Falle war die Zusammensetzung ganz analog, somit konnte ich mit grosser Gewissheit folgern, dass das Salz: Natriummethylkarbonat, $NaO \cdot COO \cdot CH_3$, bezw. Natriumäthylkarbonat, $NaO \cdot COO \cdot C_2H_5$ ist. Beide Salze bilden schöne, seidenglänzende Kristalle, welche in Wasser sehr gut, in den entsprechenden Alkoholen mässig löslich sind und zeigen alle Reaktionen der auf anderem Wege hergestellten, entsprechenden Salze.

Aus den verschiedenen Experimenten ergibt sich, dass das auf der Kathode entweichende Wasserstoffquantum der Stromstärke entsprechend ist, dagegen die Ausbeute an Salz nur etwa der siebente Teil der Salzmenge ist, welche die Theorie fordert, woraus man folgern kann, dass die gewonnenen Salze entweder nur als Nebenprodukte, oder als sekundäre Produkte zu bezeichnen sind.

Die darauf folgende Frage betraf den Einfluss der Stromdichte. Zu dem Zwecke habe ich Magnesiumanoden angewendet, und zwar zuerst ein schmales Stückchen Magnesiumband, dann 10 bis 15 solche und endlich 50 Stück. Als Elektrolyt diente einprozentiges Natriumäthylat. Die Stromspannung war immer dieselbe (110 Volt), zur Aenderung der Intensität diente nur die Länge der Flüssigkeitssäule.

So ergab sich, dass bei mittlerer Stromdichte ein Mischprodukt von verschiedener Zusammensetzung entstand, dagegen entstand bei sehr grosser Stromdichte ein Produkt von folgender Zusammensetzung: Magnesium 11,21 %, Kohlensäure 43,48 %, Aethoxyl 44,47 %, zusammen 99,16 %, woraus folgt, dass das Produkt

Magnesiumäthylkarbonat, $$Mg \begin{cases} O - COO - C_2H_5 \\ O - COO - C_2H_5 \end{cases}$$ sei.

Die mit sehr geringer Stromdichte ausgeführte Elektrolyse gab ein Produkt von der Zusammensetzung: Magnesium 20,01 %, Aethoxyl 78,91 %, zusammen 98,92 %, also ist das Salz:

Magnesiumäthylat, $$Mg \begin{cases} O \cdot C_2H_5 \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases}.$$

Aus diesen zwei Daten folgt, dass das bei mittlerer Stromdichte enstandene Salz in Bezug auf seine Zusammensetzung je nach der Stromdichte verschieden ist; es enthält minder oder mehr Kohlensäure. Es muss eine Mischung obiger zwei Salze sein.

Das konnte ich auch später durch die mit Bleielektroden ausgeführte Elektrolyse bestätigen. Hier verwendete ich zunächst Elektroden von sehr grosser Oberfläche und als Elektrolyt eine einprozentige Natriummethylatlösung Dadurch entstand ein Salz von der Zusammensetzung: Blei 76,01 %, Methoxyl 24,51 %, zusammen 100,52 %, also ist die Formel:

Bleimethylat, $$Pb \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}.$$

Bei Anwendung von Elektroden mit einer kleineren Oberfläche, d. h. bei steigender Stromdichte, bekommt man immer mehr und mehr kohlensäurehaltige Produkte, endlich entsteht wahrscheinlich Bleimethylkarbonat.

Ebenso wie die Bleiverbindung habe ich das entsprechende Kupfersalz hergestellt, dessen Zusammensetzung: Kupfer 50,60 %, Methoxyl 51,04 %, zusammen 101,64 %; also das Salz muss

Kupfermethylat, $$Cu \begin{matrix} O \cdot CH_3 \\ O \cdot CH_3 \end{matrix}$$ sein.

Bei der Elektrolyse reagieren ferner sehr gut: Zinn, Antimon, Tellur; viel weniger: Zink, Aluminium; fast gar nicht: Eisen, Chrom; als gar nicht lösbar sind die Edelmetalle zu bezeichnen.

Zusammenfassung:

1. Bei der Elektrolyse der Alkalimethylaten oder Aethylaten entstehen die entsprechenden Karbonsäureester.

2. Verwendet man bei einer solchen Elektrolyse als Anode keine Kohle oder Edelmetall, so entsteht

a) wenn die Stromdichte eine geringe ist, die Alkoholatverbindung des entsprechenden Metalles;

b) wenn die Stromdichte eine sehr grosse ist, die Alkoholatkarbonsäureester des Metalls;

c) bei mittlerer Stromdichte: eine Mischung obiger zwei Salze.

3. Diese Reaktionen vollziehen sich nur bei sehr guter Kühlung und vor allem bei Verwendung von wirklich absolutem Alkohol und bei Ausschluss von jeder Nässe.

4. Ueber den Verlauf der Reaktionen liess sich bis jetzt kein Aufschluss gewinnen. So viel ergibt sich jedoch aus dem oben Gesagten, dass die Salze nur als Neben- oder Sekundärprodukte der Reaktion zu bezeichnen sind.

5 Die Entstehung der Carbonsäureester bei grosser Stromdichte beruht nur auf einer momentanen Zersetzung der sich bildenden Alkoholate. Das erklärt wenigstens die Tatsache, dass bei einem langen Elektrolysieren, auch wenn man mit geringer Stromdichte elektrolysiert, auch die Carbonsäureester entstehen.

Budapest, I. Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen: 1. Mai.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Verh. Deutsch. phys. Ges. 7 (15. 12. 05), 443—446. Karl Herrmann und Greinacher. Ergänzungen zur Arbeit von Greinacher Ueber die Ursachen des Voltaeffektes. Greinacher hatte gefunden, dass ein Voltaeffekt zwischen zwei Metallen (d. h. eine EMK der Zelle Metall I | ionisiertes Gas | Metall II) nur auftritt, wenn Feuchtigkeit vorhanden ist; beim Auspumpen, Erhitzen auf 175° und Anwesenheit von Phosphorpentoxyd verschwindet die Feuchtigkeit und mit ihr der Voltaeffekt, aber bei dem Oeffnen des Rohres und Zutritt von Feuchtigkeit tritt die EMK wieder auf (vergl. Jahrb. d. Elektroch. **11**, 325). Verff. fanden nun, dass die mit Phosphorpentoxyd getrockneten Kombinationen sich mit 110 erheblich aufladen lassen, und dass die Ladekurve derjenigen von Akkumulatoren ähnlich ist, und die Zelle in 16 Stunden ein Maximum von 60 Volt erreicht. Ein Einfluss der Metalle konnte hierbei nicht erkannt werden, wohl aber der Gase. Ein Versuch mit anderen Trockenmitteln, z. B. $CaCl_2$, gab ähnliche Resultate. Man kann der aufgeladenen Zelle erhebliche Elektrizitätsmengen entziehen. Die Spannung verschwindet, sowie feuchte Luft hinzukommt. Verff. glauben, dass die Metallplatte sich durch Destillation mit einer P_2O_5-Haut überzieht; eine mit Schellack überzogene Platte zeigt ähnliches Verhalten. Dadurch wird die Beweiskraft der Versuche von Greinacher für die elektrolytische Theorie des Voltaeffektes in Frage gestellt. Nimmt man aber nur das Vorhandensein irgend eines Elektrolyten als zur Erregung notwendig an, so kann die P_2O_5-Schicht wohl dieselben Wirkungen haben wie die Wasserhaut. Man muss also annehmen, dass die feste Schicht von getrocknetem P_2O_5 im ausgekochten getrockneten Gefäss keine Reaktion mit dem Metall eingeht, während durch das Zutreten von feuchter Luft eine Lösung von Phosphorsäure entsteht, die chemisch auf das Metall wirkt. Eine isolierende, nicht trockene Schicht beseitigt den Voltaeffekt nicht, wie Versuche mit Schellack ergaben. Man kann demnach die Versuche von Greinacher trotz der dünnen Schicht von P_2O_5 als Stütze der elektrolytischen Theorie des Voltaeffektes gelten lassen.

H. D.

Sitzungsber. d. österr. Akad. d. Wiss. 114, Abt. 2b, 195—214. Franz Russ. Ueber die Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen auf Chlor. Kellner hat 1902 (Z. f. Elektroch. **8**, 500) die Mitteilung gemacht, dass Br_2 und Cl_2 durch Hindurchleiten stiller elektrischer Entladungen eine Veränderung erleiden. Cl_2 wirkt dann auf Essigsäure auch im Dunkeln unter Bildung von Chloressigsäuren, was sonst nur im direkten Sonnenlicht geschieht. Auch soll nach Kellner vorher elektrolysiertes, d. h. mit dunklen Entladungen behandeltes Cl_2 eine erhöhte bleichende Wirkung haben (Engl. Pat. Nr. 22438, 1891; D. R.-P. Nr. 67980, 1892); Paramores hat einen Apparat dazu konstruiert (Oesterr. Pat. Nr. 11180, 1902). Vernon hat allerdings eine Wirkung der Elektrolysierung nicht gefunden (Chem. News **63**, 67 [1891]). Mellor fand, dass elektrolysiertes Chlorgas, gemischt mit Wasserstoff, eine kürzere Induktionsperiode hat bei der HCl-Bildung als gewöhnliches Chlor. Verf. prüfte diese Fragen, indem er elektrolysiertes Cl_2 im Dunkeln auf Benzol wirken liess. Er fand, dass sich erhebliche Mengen Chlorierungsprodukte, hauptsächlich Benzolhexachlorid, bilden, während gewöhnliches Chlor im Dunkeln nicht wirkt. Das Cl_2 wurde aus $KMnO_4$ und HCl erzeugt, dann in H_2SO_4 gewaschen und bei einigen Versuchen mit P_2O_5 getrocknet. Das Entladungsrohr ist in Fig. 145 abgebildet, das Chlor tritt unten in die Kugel ein, die zu gleicher Zeit für die Aufnahme eventuell gebildeter flüssiger Produkte dient, geht zwischen den Wänden der beiden Glasgefässe hindurch und tritt links aus zu einem mit Benzol gefüllten **N**-Rohr hin. Die Belegungen innen und aussen bestehen aus eisgekühlter Schwefelsäure. Das innere Rohr ist noch versilbert, das Aeussere von einem Kupferdraht umwickelt. Hinter das Benzolrohr war noch ein **U**-Rohr geschaltet zur Kondensierung etwa gebildeter flüchtiger Stoffe. Der Strom wurde einem Induktorium entnommen, das mit einem Wehneltunterbrecher getrieben wurde, primäre Spannung 110 Volt, Primärspule 200 Windungen, Sekundärspule 70000 Windungen. Durch den Sekundärstrom wurden zwei Leidener Flaschen geladen und von da ging der Strom zu einer verstellbaren Funkenstrecke.

Cl_2 Cl_2

Fig. 145.

Verf. entwickelte bei jedem Versuch eine Stunde lang Chlor, welches durch den Apparat geleitet und so den dunklen Entladungen ausgesetzt wurde. Probeversuche ergaben, dass stündlich 1,81 g = 571 ccm Cl_2 bei 0° und 760 mm hindurchgingen. Ein Versuch ohne Entladung ergab eine Bildung von 0,0007 g Benzolchlorid, nach der Elektrisierung aber entstanden im Durchschnitt 0,045 g. Elektrisiert wurde bei 0°. Zur Bestimmung liess Verf. die Benzollösung verdunsten und wog den trockenen Rückstand, meist war es Benzolhexachlorid, doch auch einige andere Substitutionsprodukte entstanden. In der Annahme, dass sich das gesamte aktive Chlor addiert und das erhaltene Chlorid nur Benzolhexachlorid ist, würde sich ergeben, dass 1,8% des Chlors durch die Entladung aktiviert worden waren. Lichterscheinungen dürfen im Entladungsgefäss nicht eintreten, denn diese zerstören infolge der Wärme sofort die Aktivität. Erhöhte Temperatur ist von ungünstigem Einfluss; bei Zimmertemperatur erhält man nur ungefähr ein Zehntel der bei 0° erhaltenen Mengen aktiven Chlors. Eine Verminderung der Aktivität tritt ein, wenn die primäre Stromstärke einen bestimmten Wert überschreitet. Das liegt an der Ausbildung von Funken, deren hohe Temperatur die Aktivität zerstört. Scharfe Trocknung ist nachteilig, eine P_2O_5-Trocknung erniedrigte die Ausbeute in einigen Fällen auf $^1/_{20}$. Die Feuchtigkeit scheint hier also ebenso wesentlich zu sein wie bei der Aktivierung durch Licht. Verf. hat weiter den Einfluss der Beleuchtung und des Dielektrikums studiert. Der Grad der Aktivität sinkt, wenn das Licht vom Entladungsrohr ferngehalten wird. Auch ist er von der Grösse des Dielektrikums abhängig. Die Aktivität des Chlors blieb auch, wenn es durch 2 m lange Röhren geleitet wurde, verschwand aber sofort durch Erhitzen auf 500°. Es sei an ein Patent von Sinding-Larsen erinnert (D. R.-P. Nr. 99767, 1898), der die für die Chlorkalkbildung schädliche Aktivität des Elektrolytchlors durch Erhitzen auf 700 bis 800° zerstörte. Auch Hindurchleiten durch Wasser zerstört die Aktivität. Versuche mit einem ebenso konstruierten Quarzgefäss zeigten, dass hier die Aktivierung sechs- bis siebenmal so gross war wie bei Glasgefässen, doch hängt dies auch von der Beleuchtung ab und dürfte daran liegen, dass das Quarz die ultravioletten Strahlen des Tageslichtes besser durchlässt als das Glas. Ob es sich hier um eine andere neue Modifikation des Chlors handelt, ob z. B. das Chlor eine dem Ozon analoge Modifikation bildet, oder ob die Aktivität auf Bildung von Zwischenprodukten beruht, worauf der Einfluss von Feuchtigkeit hinweisen würde, lässt sich nach diesen Versuchen noch nicht entscheiden. Verf. kündigt weitere Versuche an. (Wien.) H. D.

Ib, 215—230. Rudolf Wegscheider. Ueber Lösungs- und Verdünnungswärmen. Für die thermodynamische Behandlung gewisser heterogener Gleichgewichte sind die sogen. differentiellen oder infinitesimalen Lösungs- und Verdünnungswärmen von Bedeutung, d. h. die bei Zusatz eines Mols des gelösten Körpers zu einer unendlichen Menge einer Lösung von bekannter Konzentration auftretende Wärmetönung. Verf. gibt einen mathematischen Weg, diese Grösse aus den beobachteten Lösungs- und Verdünnungswärmen abzuleiten. Im allgemeinen sind die infinitesimalen Lösungswärmen gesättigter Lösungen nur verhältnismässig ungenau zu ermitteln. Grössere Sicherheit würde man erhalten, wenn man experimentelle Daten über die Wärmetönung der Kristallisation aus gesättigten Lösungen hätte. Verf. zeigt an einigen Zahlenbeispielen von Na_2CO_3, $KClO_3$ und $NaNO_3$ die Art der Rechnung und die erreichbare Genauigkeit und gibt Interpolationsformeln für diese Stoffe. (Wien.) H. D.

Ib., 243—250. Camillo Brückner. Ueber die Reduktion von Sulfaten. Verf. hat die Reduktion von Alkali- und Erdalkalisulfaten, $CuSO_4$, $MnSO_4$ und $FeSO_4$ mittels Mg studiert. Das Gemisch derselben mit metallischem Mg-Pulver wurde in einem Reagenzrohr erwärmt, aber auch schon durch Reiben in einer Reibschale findet eine Reduktion statt. Bis zu welcher Zwischenstufe die Reduktion führt, ist bei den verschiedenen Metallen verschieden. Bei manchen bildet sich Sulfid, bei manchen dagegen Sulfit. (Pribram.) H. D.

Ib., 275—315. Rudolf Wegscheider und Heinrich Walter. Ueber die Dichte von Soda- und Aetznatronlösungen. Verff. haben sehr sorgfältige Dichtebestimmungen bei 60 und 80° sowohl an reinen Na_2CO_3- und $NaOH$-Lösungen wie auch an gemischten Lösungen ausgeführt. Die Dichten der reinen Lösungen haben Verff. bis zur Normalität 8 zwischen 15 bis 80° durch Formeln dargestellt (die aber in einer späteren Arbeit, siehe S. 398, verbessert sind). Die Abweichungen der nach dieser Formel berechneten Werte von den beobachteten blieben meist unter 0,002. Die Dichten der Mischung lassen sich annähernd nach der Mischungsregel berechnen. Man kann eine Formel aufstellen, die die Dichte sämtlicher gemessenen, reinen und gemischten Lösungen bis zu 8 n. zwischen 10 und 80° mit einem Fehler von einigen Einheiten in der dritten Dezimale darstellt. (Wien.) H. D.

Ib. 114 (Juni 05), 545—554. F. Emich. Ueber die Zerstäubung des Iridiums im Kohlenoxyd und über die Dissociation des letzteren. Verf. gibt hier eine anscheinend recht brauchbare, jedenfalls aber sehr interessante Methode zur Bestimmung der Dissociation der Kohlensäure. Nach Holborn, Henning und Austin (Götting. Nachr. 1904) zerstäubt weissglühendes Ir in einem Maasse, das von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt der Umgebung abhängig ist. In O-freiem N_2 findet bei 2150° kaum eine Zerstäubung statt, ebensowenig in CO. Beobachtet man nun in CO_2 die Zerstäubung, so kann man durch Vergleich mit derjenigen in einem Gemisch von O_2 und einem indifferenten Gase den O-Gehalt des CO_2-Gases und somit die Dissociation bestimmen. Als indifferentes Gas würde am besten Argon sein. Verf. nahm aber N_2, der zwar bei 2000° nach Nernst nicht mehr ganz inaktiv ist, der aber nicht mehr wie 1% Fehler verursachen dürfte. Es ergab sich zunächst als qualitativer Beweis für die Dissociation die qualitative Tatsache, dass die Zerstäubung mit steigender Temperatur schneller zunimmt als in einem bestimmten O_2-N_2-Gemisch. Bei 1500° ist sie im Gemisch von 2,2% O_2 30 mal so gross wie in CO_2, bei 1970° ist sie in beiden gleich, bei 2150° in CO_2 $2^1/_2$ mal so gross. Bei 2150° stimmen CO_2 und fünfprozentiges Gemisch überein. Verf. fand aus seinen Daten folgende Minimalwerte für die Dissociation: Die Tabelle gibt gleichzeitig die berechneten Zahlen von Le Chatelier und von Trevor und Kortright:

	Gefunden	Berechnet von Le Chatelier	Berechnet von Trevor und Kortright
bei 1500° etwa	0,1	0,8	1%
„ 1970° „	4,5	4	8%
„ 2150° „	10—11	9	14%

Die Uebereinstimmung ist also eine recht gute. Der Ir-Streifen wurde elektrisch geglüht, die Temperatur mit dem optischen Pyrometer gemessen. Verf. stellt einige Tabellen zusammen und verspricht weitere Versuche. Worauf der Zerfall des Ir beruht ist nicht zu sagen, vielleicht bildet sich ein flüchtiges Oxyd, welches beim Verlassen der hohen Temperaturzone wieder zerfällt. (Graz.) H. D.

ib., 769—773. Rud. Wegscheider. Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren. (Auch Monatsh. f. Chem. **26**, 1235 bis 1239.) Ist die Konstante der ersten Dissociation, k_1, bekannt, so kann man aus den Leitfähigkeitsmessungen diejenige der zweiten Dissociationsstufe, k_2, berechnen (Wegscheider, Monatsh. f. Chem. **23**, 599 [1902]). Ist bei den grössten herstellbaren Konzentrationen die zweite Dissociationsstufe schon nicht mehr zu vernachlässigen, so dass k_1 aus den Versuchen nicht abgeleitet werden kann, so kann man sich so helfen, dass man k_1 nach den von Wegscheider gefundenen Gesetzmässigkeiten schätzt; das ist aber aus mehreren Gründen unsicher. Verf. gibt ein Rechenverfahren an, das die Ermittlung beider aus den Leitfähigkeitsmessungen gestattet, wenn man beide annähernd kennt, und führt die (im Auszug nicht wiederzugebende) Rechnung für die von Lux gemessene 4-Acetamino-*i*-Phtalsäure durch; er erhält $k_1 = 0{,}0007873$, $k_2 = 23{,}44 \cdot 10^{-6}$. (Wien.) H. D.

ib., 765—768. Rud. Wegscheider. Ueber die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren in wässeriger Lösung. (Auch Monatsh. f. Chem. **26**, 1231—1234.) Die CHO-Gruppe ist sicher ein negativierender Substituent, da schon die positive CH_3-Gruppe in vielen Fällen den sauren Charakter der Karbonsäuren verstärkt. Verf. stellt auf Grund seiner Faktorentabelle (Zusammenstellung der Zahlenfaktoren, um die sich die Konstanten von Säuren ändern, wenn man substituiert, Monatsh. f. Chemie **23**, 290 [1902]) Berechnungen einiger Säuren an. So ist die Affinitätskonstante der 1, 2, 3-Dimethyloxybenzoësäure $K = 0{,}0088$; in der Opiansäure wirkt die COH-Gruppe stark negativierend. Bei der Nitroopiansäure scheint der Einfluss der COH-Gruppe positivierend zu sein, wahrscheinlich aber ist das durch das Ueberwiegen einer karboxylfreien tautomeren Nebenform zu erklären. Aehnliches dürfte bei einigen anderen vom Verf. gemeinsam mit Lux und Süss gemessenen Säuren der Fall sein, die COH und teilweise NO_2 enthalten (COH in der *o*-Stellung, NO_2 in der *m*-Stellung). In folgender Tabelle sind die gemessenen Affinitätskonstanten und die Faktoren aufgeführt, um die sich die Konstanten durch Ersatz von NO_2, bezw. COH [$f(NO_2, m)$ und $f(COH, o)$] oder beider (ff) durch H ändern.

	K	$f(COH, o)$	$f(NO_2, m)$	$ff(NO_2, COH)$
Pthalaldehydsäure	0,0036	0,6	—	—
5-Nitro-2-aldehydbenzoësäure	0,0100	0,29	2,8	1,67
3-Nitro-2-aldehydbenzoësäure	0,00013	0,0038	0,036	0,022
Opiansäure	0,0882	10	—	—
Nitroopiansäure	0,00029	0,0057	0,0033	0,033

Mit Ausnahme der Opiansäure schwächt also die COH-Gruppe den Säurefaktor, auch der Faktor der NO_2-Substitution ist äusserst schwankend. Wahrscheinlich ist ein erheblicher Teil in Lösung nicht als Karbonsäure, sondern als Oxylakton

$$CH_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CHOH \end{matrix} \right\rangle O$$

vorhanden, und zwar bei allen *o*-Aldehydkarbonsäuren mit Ausnahme der Opiansäure. Verf. erörtert den Einfluss der einzelnen Substituenten auf das Vorwiegen der Oxylaktonform. (Wien.) H. D.

ib. 114 (Juli 05), 801—812. Rud. Wegscheider. Ueber die Affinitätskonstanten der Aminosäuren. (Auch Monatsh. f. Chem. **26**, 1265 bis 1276.) Die wahren sauren Dissociationskonstanten der Aminosäuren können nach dem Ostwaldschen Gesetz oft nicht berechnet werden, weil eine gleichzeitige OH'-Abspaltung dieser amphoteren Stoffe die Leitfähigkeitswerte beeinflusst (Walker). Ist die saure Dissociation im Verhältnis zur basischen sehr stark, so können die Leitfähigkeiten richtige Werte der sauren K geben; das erkennt man an der Konstanz der nach Ostwald berechneten Konstanten. Verf. zeigt aber, dass dies bei den Aminosäuren auch nicht immer zutrifft, da sich dieselben in nicht dissociationsfähige Isomere von gleichem Molekulargewicht umlagern können und da sie Wasser anlagern. Verf. untersucht, inwieweit Bildung von sauren Salzen und Ammoniumhydratsäuren die Möglichkeit zulässt, mit Hilfe der Faktoren (siehe vorige Spalte) die Affinitätskonstante zu berechnen. Es ist vor der Hand aussichtslos, Affinitätskonstanten von Aminosäuren, die am Stickstoff keine negativierenden Substituenten haben, mit Hilfe der Faktoren zu berechnen. (Wien.) H. D.

ib., 813—830. Siegfried Zimmermann. Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen und des Stickoxyds. (Auch Monatsh. f. Chem. **26**, 1277—1894.) Stickoxyd wird von $FeSO_4$-Lösungen absorbiert und bildet ein Komplexsalz in Lösung, dessen Leitfähigkeit in $^1/_{10}$ n.-$FeSO_4$-Lösung kleiner ist als diejenige der reinen $FeSO_4$-Lösung. Bei kleineren $FeSO_4$-Konzentrationen ist jedoch die Leitfähigkeit grösser als die der reinen Lösungen, und das rührt daher, dass das NO (die Lösung war damit stets gesättigt), in reinem Wasser gelöst, eine merkbare Eigenleitfähigkeit aufweist. Der O_2 wurde erst durch Einleiten von N_2 entfernt. Ist μ die molekulare Leitfähigkeit des $FeSO_4$ und μ_1 diejenige der mit NO gesättigten Lösung, so erhält man

v =	16000	32000	64000	128000 ccm
μ =	103,30	120,64	139,46	166,14
μ_1 =	100,08	122,37	146,82	194,94

Eine Lösung von etwa 24000 ccm erleidet keine Aenderung durch das Sättigen mit NO. Das mit NO gesättigte Wasser hat eine spez. Leitfähigkeit von $36{,}2 \cdot 10^{-5}$. Zieht man dies ab, so erhält man für die Leitfähigkeit μ_c des Komplexes.

μ_c = 94,29 110,78 123,65 148,61

In einem besonders konstruierten Apparate, bei dem es hauptsächlich auf Konstanz der Temperatur ankam, bestimmte Verf. die Leitfähigkeit von NO-Lösungen verschiedener Konzentration. Die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung nahm mit der Zeit des Durchleitens, wie zu erwarten ist, erheblich zu, aber Verf. konnte nicht zu einem konstanten Grenzwert kommen. Er fand z. B.:

Dauer des Einleitens =	3	$4^1/_2$	$4^3/_4$	5 Std.
Spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ =	16,85	28,73	29,45	29,96
Dauer des Einleitens =	6	15	16	24 Std.
Spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ =	36,24	44,14	44,61	67,34

Löslichkeitsversuche des NO ergaben etwa $^1/_{20}$ ccm NO pro Kubikcentimeter H_2O bei 25°, doch ist das auch nur ein angenäherter Wert. Die so gesättigte Lösung wurde verdünnt und die Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen gemessen:

Verdünnung =	497400	994700	1990000 ccm
Mol. Leitf. μ_{NO} =	85,4	120,39	201,7

Es liegt also weder eine starke noch eine schwache Säure vor. Wahrscheinlich reagiert das NO mit dem Wasser. Verf. erörtert die möglichen Reaktionen. Vielleicht lautet die Reaktion:

$$4\,NO + 2\,H_2O = 2\,HNO_2 + H_2N_2O_2.$$

Verf. meint, dass die Reaktion durch Anlagerung des NO an die Ionen des Wassers zu stande kommt. (Pomeranz, Wien.) H. D.

Namen der Säure $v =$	μ bei 128	256	512	1024	μ_∞	K
as-Resorzylsäure	83,94	113,3	148,8	188,5	378,7	0,049 6
Nitroopiansäure	—	10,05	14,26	19,50	375	0,000 291
5-Nitro-2-Aldehydbenzoësäure	40,53	55,55	75,75	101,8	378	0,010 0
3-Nitro-2-Aldehydbenzoësäure	4,85	6,83	9,70	13,61	378	0,000 130
Nitrohemipinsäure	294,9	335,7	381,2	424,6	374	2,1
Aminoterephtalsäure	—	—	115,3	152,3	377	0,026 5
3-Aminoterephtal-1-Methylestersäure	—	—	58,08	79,46	376	0,005 52
Homophtalsäure	—	74,50	100,5	132,6	376,5	0,019 0
Homophtal-*a*-Methylestersäure	—	—	51,90	71,23	375,3	0,004 34
Homophtal-*b*-Methylestersäure	—	48,94	67,23	90,72	375,3	0,007 64
Homophtal-*a*-Aethylestersäure	—	—	53,41	71,85	374,6	0,004 6
Homophtal-*b*-Aethylestersäure	—	47,12	64,75	87,28	374,6	0,007 08
Benzol-1-Karbonsäureamid-2-Methylkarbonsäure	—	—	55,6	75,7	376	0,005 0
Phenylacetamid-*o*-Karbonsäure	—	52,70	70,98	93,70	376	0,008 9
Phtalonsäure	293,6	321,0	336,4	348,3	377	2,1 (?)
Phtalonmethylestersäure	—	66,08	90	117	376	0,015
Phenylitakonsäure	46,40	63,87	86,70	115,6	375	0,013 7
$v =$	600	700	1200	1400		
N-Methylaminoterephtalsäure	129 (?)	—	171,2	—	376	0,030
Acetaminoterephtalsäure	197,7	207,8	248,5	259,7	375	0,098
3-Acetaminoterephtal-1-Methylestersäure	—	187,7	—	229,4	374,4	0,07
Acetylmethylaminoterephtalsäure	—	223,5	—	284,8	374,4	0,126

ib., 867—878. Josef Hans Süss. Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren. (Auch Monatsh. f. Chem. **26**, 1331 bis 1342.) Vorstehende Tabelle enthält die molekularen Leitfähigkeiten μ bei der Verdünnung v in Litern, ferner die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung μ_∞ und die Dissociationskonstante K. (Wegscheider, Wien.) H. D.

ib. 114 (Oktober bis November), 1083—1096. V. Rothmund. Ueber die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite. Die Frage, ob ebenso wie zwischen diesen Stoffen, wenn sie fest sind, eine Reaktion in Lösung stattfindet, konnte auf Grund von chemischen, kryoskopischen und Leitfähigkeitsmessungen bejaht werden. Die Frage ist wichtig für die Photographie, da nach Lumière und Seyewetz (Bull. Soc. chim. **15**, 1164 [1896]) in photographischen Entwicklern das Alkali durch Aceton oder Formaldehyd ersetzt werden kann, wenn der Entwickler ein Alkalisulfit enthält; dabei entsteht Alkali nach der Gleichung

$$(CH_3)_2 CO + SO_3'' + H_2O = (C_3H_6O)HSO_3' + OH'.$$

Eichengrün glaubt, dass das Aceton an sich basische Eigenschaften hat, was aber unwahrscheinlich ist; es wäre interessant, zu ermitteln, wieso ein indifferenter Stoff eine neutrale Lösung alkalisch machen kann. Ferner hat die Frage für die Weinanalyse Bedeutung; Kerp fand in sauren Lösungen, dass die Ketone und Aldehyde mit den Alkalisulfiten verbunden sind, hat aber keine neutralen Lösungen untersucht. Verf. fand, dass die Leitfähigkeit einer neutralen Sulfitlösung durch geringen Acetonzusatz nicht geändert wird, durch grösseren Zusatz etwas vermindert wird, infolge der Aenderung des Lösungsmittels. Das beweist, dass die obige Reaktion jedenfalls nur in geringem Grade stattfindet. Zusatz von Aceton zu sauren H_2SO_3-Lösungen verursacht eine erhebliche Steigerung, aber erst nach einiger Zeit, erst nach 1 bis 2 Stunden einen Endwert erreichend. Das liegt vielleicht an einer Oxydation an den Pt-Schwarz-Elektroden, da auch reine H_2SO_3-Lösung eine zeitliche Zunahme zeigt. Jedenfalls sieht man aber aus den vom Verf. angeführten Messungen, dass die acetonschweflige Säure sehr viel stärker ist als H_2SO_3. Neutrales Sulfit erleidet durch Acetonzusatz eine normale Erniedrigung des Gefrierpunktes; das beweist aber nicht das Ausbleiben der Reaktion, denn nach obiger Gleichung ist die Reaktion von keiner Verminderung der Molekülzahl begleitet. Bisulfitlösungen erleiden keine Erniedrigung, das Aceton wird also weitgehend addiert. Interessant ist, dass Aldehyd die neutralen Sulfitlösungen alkalisch macht, saure Lösungen von H_2SO_3 dagegen saurer. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man bedenkt, dass die aldehydschweflige Säure praktisch einbasisch ist, aber wesentlich stärker als die H_2SO_3. Wenn das Ion $C_3H_6OSO_3H'$ merklich $H^{\cdot}$-Ionen abspaltete, so könnte die neutrale Lösung nicht merklich alkalisch werden. Verf. stellt die allgemeine Gleichung für die Konstante dieses Vorganges auf. Theoretisch lässt sich zeigen, dass das Additionsprodukt als Ion beständiger ist als die nicht dissociierte Säure. (Prag.) H. D.

ib., 1121—1138. Rud. Wegscheider. Ueber die Dichten von Soda- und Aetznatronlösungen. Die in der vorigen Arbeit angegebenen Interpolationsformeln für die Dichte von Na_2CO_3 und $NaOH$ sind durch einen Irrtum verbesserungsbedürftig. Die neuen Formeln lauten (P = Prozentgehalt, N_t Normalität [Grammäquivalent im Liter der Lösung bei t^0 C.], d_w^t = Dichte des Wassers bei t^0):

Für Na_2CO_3

$$d_t = d_w^t + (0{,}0103829 - 0{,}0_4 15527\,t + 0{,}0_7 643\,t^2)\,P$$
$$+ (0{,}0_4 3689 + 0{,}0_6 1534\,t - 0{,}0_9 865\,t^2)\,P^2,$$
$$d_t = d_w^t + (0{,}053348 - 0{,}0_4 5650\,t + 0{,}0_6 3603\,t^2)\,N_t$$
$$- (0{,}0010962 - 0{,}0_5 3583\,t + 0{,}0_7 1873\,t^2)\,N_t^2$$

Für $NaOH$

$$d_t = d_w^t + (0{,}0116027 - 0{,}0_4 25111\,t + 0{,}0_6 10222\,t^2)\,P$$
$$- (0{,}0_4 10817 - 0{,}0_6 36748\,t + 0{,}0_9 2034\,t^2)\,P^2.$$

Ferner stellt Verf. Formeln für gemischte Lösungen von Na_2CO_3 auf. (Wien.) H. D.

ib. (Dezember 05), 1169—1180. Julius Donau. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen, besonders Gold und Palladium durch Leitfähigkeitsmessungen. Bei der Untersuchung von kolloïdalen Goldlösungen fand Verf., dass durch die Reduktion von Goldsalzlösungen mittels CO eine Leitfähigkeitserhöhung eintritt, die beim Pd dem Metallgehalt der Lösung nahezu proportional ist, beim Au zwar nicht proportional,

aber es besteht doch auch hier ein verwertbarer Zusammenhang. Man kann aus der Leitfähigkeitserhöhung den Metallgehalt bestimmen. Abgesehen von der Ersparnis an Zeit liegt der Vorteil der Methode darin, dass man Stoffmengen ermitteln kann, die durch gewichtsanalytische Methoden nicht mehr zu bestimmen sind. Ein Metallgehalt von 0,0005 % lässt sich noch bestimmen. Die Goldlösung wurde durch Auflösen von Gold in Königswasser, Eindampfen und Auflösen des gebildeten $AuCl_3$ in Leitfähigkeitswasser hergestellt. Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein unten verengtes U-Rohr mit zwei vergoldeten Pt-Elektroden, in das von unten her CO eingeleitet wurde. Reine $AuCl_3$-Lösungen haben aber keine zeitlich konstante Leitfähigkeit, man muss etwas HCl hinzufügen, welches aber infolge der Dissociationszurückdrängung des $HAuCl_4$ auf die Zunahme der Leitfähigkeit von Einfluss ist. Verf. gibt eine Reihe von Tabellen, welche zeigen, dass die Methode auf 1 % brauchbare Resultate ergibt. Ist Z der Goldgehalt, $\varkappa$ die Anfangsleitfähigkeit, die je nach der vorhandenen HCl-Menge auch bei gleichem Goldgehalt verschieden ist, und $\varkappa_1$ die Leitfähigkeitszunahme, so erhält man eine kubische Gleichung. Nach der Methode der kleinsten Quadrate erhielt Verf. die empirische Formel:

$$Z = 1{,}76\,x - 0{,}0237\,xy + 0{,}0138\,x^2 - 0{,}001\,11\,x^2y + 0{,}000\,738\,xy^2.$$

Z gibt in dieser Gleichung die Anzahl Milligramm Gold in 100 ccm, x und y sind die mit 10^4 multiplizierten üblichen Leitfähigkeitseinheiten. Verf. gibt noch eine graphische Darstellung, aus der man den Goldgehalt direkt messen kann. Kleine Mengen von Verunreinigungen, wenn sie nicht durch CO verändert werden, haben keinen Einfluss, bei sehr kleiner Goldmenge dagegen ist es besser, Leitfähigkeitswasser zu nehmen. Für die Ansäuerung genügt bei 100 ccm ein Tropfen verdünnter HCl. Beim Pd ist die Leitfähigkeitszunahme unabhängig vom Gehalt an freier Säure und dem Pd-Gehalt proportional. Aus den Versuchen ergibt sich, dass man durch Multiplikation des Leitfähigkeitszuwachses mit 12100 die Milligramm Pd in 100 ccm erhält. Der mittlere Fehler beträgt 0,3 %. (Graz.) H. D

ib., 1181—1184. Julius Donau. Notiz über die kolloïdale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung. Den Schluss der Reduktionsreaktion zwischen $PdCl_2$ und CO bemerkt man an dem Konstantwerden der Leitfähigkeit. Die Haltbarkeit der dadurch entstehenden dunklen Lösung ist wie bei kolloïdalen Goldlösungen unbeschränkt, wenn man das Eindringen von Elektrolyten verhindert. Konzentrierte Lösungen mit über 0,01 % Pd lassen nach einiger Zeit einen Teil des Pd als schwarzen Niederschlag fallen. Beim Kochen ändert sich die Lösung nicht und sie lässt sich einengen, eine 0,005 prozentige Lösung, z. B. auf das $^1/_{25}$ Volumen. Von der HCl lässt sich die Lösung durch Dialyse nicht vollständig befreien; durch poröse Tonzellen filtriert sie leicht, und zwar vollkommen unverändert, wenn ein Zusatz von Kolloïd, Gummiarabikum oder Gelatine, zugefügt wird. Elektrolyte wirken fällend. Der elektrische Strom hellt in einigen Stunden die Kathodenflüssigkeit auf, die Anodenflüssigkeit wird schwarz, doch bildet sich dort allmählich $PdCl_2$, welches dann unter Pd-Abscheidung regelrecht elektrolysiert wird. Alle die Versuche weisen darauf hin, dass man es mit einem richtigen Kolloïd zu tun hat. (Graz.) H. D.

ib., 1201—1217. R. Kremann. Ueber die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Amiden. Verf. hat eine Reihe von Schmelzpunktkurven aufgenommen, die er erörtert. (Graz.) H. D.

ib., 1219—1234. R. Kremann und R. von Hoffmann. Ueber die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen in festem Zustande und die Abweichungen bei denselben vom Kopp-Neumannschen Gesetz. Um über den Dissociationsgrad von sogen. Molekularverbindungen im Schmelzfluss etwas zu erfahren, musste die spezifische Wärme derselben bestimmt werden. Die Messungen ergaben bedeutend kleinere Werte als sich nach dem Kopp-Neumannschen Gesetz über das additive Verhalten der spezifischen Wärme fester Stoffe berechnet, wenn sie durch Abkühlung von solchen Temperaturen ausgehend bestimmt wurden, die nur wenige Grade unter dem Erstarrungspunkt der betreffenden molekularen Verbindung lagen. Die Abweichungen sind um so grösser, je näher die Abkühlungstemperatur dem Erstarrungspunkt liegt. Ursache ist, dass nicht die Gesamtmenge des Stoffes fest ist, dass er vielmehr teilweise geschmolzen ist. Verf. veröffentlicht eine Reihe von Messungen, die er vom Standpunkt des Kopp-Neumannschen Gesetzes betrachtet und benutzt die Abweichungen zu Schlüssen über den Dissociationszustand. (Graz.) H. D.

ib., 1235—1289. R. Kremann und O. Rodinis. Ueber den Einfluss von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. Verff. geben hier eine Anzahl von Schmelzpunktskurven. (Graz.) H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 21. Mai 1906:

1a. S. 21220. Verfahren zur Aufbereitung von Erzen unter Anwendung von Oel und Wasser. H. L. Sulman, H. F. K. Picard und J. Ballot, London. 5. 6. 05.

1a. St. 9368. Anlage einer Erzwäsche in Verbindung mit der Erzzerkleinerung. R. Stanley, Nuneaton, Warwick, Engl. 11. 2. 05.

12i. L. 21456. Verfahren zur Reduktion der als „Psilomelane" bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan; Zus. z. Pat. 130664. C. M. J. Limb, Lyon. 26. 8. 05.

12n. D. 15049. Verfahren zur Herstellung von Alkalimanganaten. O. Dieffenbach, Darmstadt. 26. 8. 04.

40c. G. 21147. Verfahren zur elektrometallurgischen Darstellung kohlenstoff-freier Metalle und Metall-Legierungen durch Einwirkung von Siliciden auf Oxyd oder basisches Silikat des darzustellenden oder der zu legierenden Metalle. G. Gin, Paris. 29. 3. 05.

48a. E. 11430. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit galvanisch stark verkupferter oder vermessingter Gegenstände aus Eisen oder Stahl; Zus. z. Pat. 132614. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin. 15. 1. 06.

Vom 25. Mai 1906:

12i. E. 9893. Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure und dergl. R. Evers, Förde bei Grevenbrück. 14. 3. 04.

12o. K. 28262. Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich am Rhein. 22. 4. 04.

12p. A. 12425. Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 29. 9. 05.

12p. K. 26222. Verfahren zur Darstellung fester wasserlöslicher Silbersalze in kolloïdaler Form enthaltender Präparate. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 3. 11. 03.

12q. F. 20951. Verfahren zur Darstellung der Nitro-*o*-aminophenol-*p*-sulfosäure $NO_2 : NH_2 : OH : SO_3H$ = 4 : 1 : 2 : 5. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27. 11. 05.

12q. M. 28239. Verfahren zur Einführung von Aminogruppen in Di- und Polynitroverbindungen der Benzolreihe. J. Meisenheimer, Berlin, und E. Patzig, Gross-Lichterfelde. 22. 9. 05.

22f. G. 20257. Verfahren zur Erhöhung der Deckkraft von Lithopon und von Schwefelzink. J. Giband und O. Bang, Hennebont, Frankr. 13. 8. 04.

46d. C. 13384. Verfahren zur Gewinnung mechanischer Arbeit durch chemische Reaktion. M. Cantor, Würzburg. 7. 2. 05.

48a. G. 20630. Einrichtung zur Erzeugung einer wabenförmigen Form, die sich zur Herstellung von Radiatoren auf elektrolytischem Wege eignet, durch Umgiessen von in eine Grundplatte eingesetzten Stäben mit leicht flüssigem Metall. H. Gilardoni und H. Leriche, Paris. 28. 11. 04.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 21. Mai 1906:

12i. C. 13508. Verfahren zur Darstellung von Alkaliperboraten. 15. 1. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 21. Mai 1906:

12i. 172929. Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite; Zus. z. Pat. 171362. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 4. 4. 05.

12o. 172724. Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäureamiden. E. Merck, Darmstadt. 14. 4. 05.

12o. 172930. Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23. 8. 04.

12o. 172931. Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässeriger, eventuell salzhaltiger Essigsäure. L. Marckwald, Bitterfeld. 5. 10. 04.

12o. 172978. Verfahren zur Darstellung von *o*-Nitro-*o*-amino-*p*-acetaminophenol. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 22. 10. 03.

12p. 172885. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Pat. 171992. W. Traube, Berlin. 15. 11. 04.

12p. 172886. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren; Zus. z. Pat. 171992. W. Traube, Berlin. 21. 3. 05.

12p. 172932. Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat. F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel 31. 5. 05.

12p. 172979. Verfahren zur Darstellung von *cc*-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9. 12. 04.

12p. 172980. Verfahren zur Darstellung von *cc*-Dialkyliminobarbitursäuren; Zus. z. Pat. 156384. E. Merck, Darmstadt. 11. 2. 05.

12p. 172981. Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtobenzaldehydin- und 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 7. 4. 05.

12q. 172933. Verfahren zur Herstellung eines Wismuttannats, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 14. 7. 05.

21b. 172957. Elektrischer Sammler mit doppeltem, durch einen luftdicht abgedeckten Zwischenraum getrennten Kasten für Unterseeboote. Electric Boat Company, New York. 9. 12. 03.

22f. 172939. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiss. C. P. Townsend, Washington. 13. 12. 04.

48a. 172921. Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten; Zus. z. Pat. 127464. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin. 20. 6. 05.

49f. 172747. Verfahren und Lot zum Löten von Aluminium mit Aluminium oder anderen Metallen, bei welchem die zu verbindenden Stellen unter Ausschluss von Flussmitteln mit dem Lot überzogen werden. Adolf Pochwadt der Jüngere, Görlitz. 21. 6. 04.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Die neu gegründete o. Professur für physikalische Chemie wurde Privatdozent Dr. R. Schenck-Marburg übertragen.

Berlin. Privatdozent Dr. O. Diels (Chemie) erhielt den Titel Professor.

Dresden. Von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft wurde Direktor Dr. H. Th. Böttinger-Elberfeld zum Ehrenmitglied ernannt.

Hannover. Bei Gelegenheit der Feier des 75jährigen Jubiläums der Hochschule am 25 Mai wurden zu Ehrendoktoren ernannt: Geh. Oberbergrat Otzen-Berlin, Ingenieur Ernst Körting-Hannover, Prof. E. Arnold-Karlsruhe.

Karlsruhe. Prof. Dr. F. Haber erhielt einen Lehrauftrag für technische Chemie.

Kiel. Der Privatdozent Prof. Dr. Schneidemühl (gerichtliche Chemie) wurde zum a. o. Professor ernannt.

Wien (Universität). Prof. Dr. L. Boltzmann erhielt den Preis der Peter Wilhelm Müller-Stiftung zu Frankfurt (goldene Medaille und 9000 Mk.) für höchste Leistungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 8. Juni 1906. Nr. 23. (S. 401—408.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

FORTSCHRITTE IN DER METALLOGRAPHIE DER EISEN-KOHLENSTOFF-LEGIERUNGEN.

1. Die Literatur. Wenn wir zu Eingang dieses Berichtes[1]) die neuere Literatur über diesen Gegenstand ins Auge fassen, so müssen wir zunächst das um die Mitte vergangenen Jahres bekannt gewordene Werk Léon Guillets[2]): Étude théorique des alliages métalliques erwähnen, das in schöner, klarer Sprache in 15 Kapiteln in die metallographische Wissenschaft einführt, dabei aber eine nicht unerhebliche physikalisch-chemische Vorbildung voraussetzt. Das ganze Werk ist vom Geiste der Phasenlehre durchweht, indessen kommt auch die Praxis voll und ganz zu ihrem Rechte. Wenn dabei die Arbeiten Le Chateliers, Osmonds und Saladins gegenüber denjenigen von A. Martens etwas mehr hervorgehoben sind, so hat das für denjenigen, der die verschiedensten praktischen Verfahren sich aneignen möchte, nur gute Folgen. F. Osmond hat uns in seinem Buche „Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen"[3]) gleichfalls einen tüchtigen Führer durch die Metallomikroskopie verschafft, der mit der Praxis, die ihm Hauptsache ist, die theoretischen Betrachtungen in geeigneter Weise, ohne zu grosse spezielle Vorkenntnisse zu verlangen, zu verbinden weiss. Vor allen Dingen müssen die beigegebenen Photogramme lobend erwähnt werden. Das letzthin als wichtigstes Fachorgan hingestellte „Iron and Steel Magazine" hat sich in seinen weiteren Bänden (7, 8, 9, 10) hinsichtlich der uns hier interessierenden Seite nicht gerade zu seinem Vorteil entwickelt. Bildet der „Metallographist" (Bd. 1 bis 6) ein unentbehrliches Lehrbuch für jeden werdenden modernen Hüttenmann, so haben wir in den letzten Bänden ein Kompendium der gesamten Eisenhüttenkunde zu erblicken, das leider zu wenig Originales und zu viel anderen Zeitschriften Entlehntes zur Veröffentlichung bringt, wobei ein Sinken seines literarischen Wertes natürlich unausbleiblich ist. Erfreulich ist es, dass sich F. Wüst und W. Borchers in der Zeitschrift „Metallurgie" der metallographischen Wissenschaft etwas mehr annehmen (siehe Jahrgang 1906), als es bisher der Fall war. Es muss in Deutschland ein führendes Organ für diese Dinge geschaffen werden, damit der so unliebsamen Zerstreuung von Arbeiten ähnlichen Inhalts in den verschiedensten Fachblättern rechtzeitig Einhalt getan wird.

[1]) Z. f. Elektroch. 1905, 434.

[2]) Ch. Dunod Wwe., Paris 1904.

[3]) Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1905. Uebersetzt von L. Heurich.

2. Nomenklaturfragen. Dieselben sollen uns diesmal ganz besonders beschäftigen. In seiner bekannten Allotropentheorie des Eisens definiert F. Osmond die den Lesern dieser Zeitschrift bekannten Modifikationen des Ferrits wie folgt: γ-Ferrit ist nicht magnetisch und löst Kohlenstoff, wie Zementit; β-Ferrit ist nicht magnetisch und löst keinen Zementit; α-Ferrit ist magnetisch und löst keinen Zementit. Wo also zum ersten Male deutlich freier Zementit auftritt neben Graphit, reden wir von β-Ferrit im Gegensatz zur γ-Modifikation; der kritische Punkt Ar_2 liegt bei 895⁰. Wo das Eisen anfängt, magnetisch zu werden, hat sich eine Umwandlung von β-Ferrit in α-Ferrit vollzogen ($Ar_1 = 670^0$ bis 690^0). In einer grösseren Studie über die „Kristallographie des Eisens" teilt nun Osmond[1]) mit, dass alle Ferritmodifikationen dem regulären System angehören. γ-Eisen bildet Oktaeder, β- und α-Eisen dagegen Würfel, von denen die der letzten Modifikation stets grösser ausfallen als die der ersteren; β-Ferrit und α-Ferrit sind also isomorph. (Man beachte den offenbaren Druckfehler bei Guillet, S. 58: β-Eisen isomorph mit γ-Eisen!?) Wenn wir nun den im Eisen gelösten Kohlenstoff näher betrachten, so müssen wir, gleichviel ob dieser gebunden oder frei auftritt, stets ein genügendes Diffusionsvermögen für ihn annehmen, wie ein solches bereits früher[2]) für das Phosphid und Sulfid beschrieben wurde. Da wir nun wissen, dass weder Graphit noch Eisencarbid im regulären System kristallisieren, so setzt uns die Tatsache, dass Kohlenstoff in fester Lösung (Austenit, Martensit s. u.) mit der γ-Form des Eisens in Berührung tritt, mit dem Satz Le Chateliers in Widerspruch, wonach feste Lösungen isomorphe Mischungen (nicht Mischkristalle) sind, ein Satz, an welchem auch Howe festhält. Das oktaedrische γ-Eisen könnte kristallisierten Kohlenstoff nur im Zustande des Diamanten enthalten, womit Moissans schöne Versuche zur Gewinnung künstlicher Diamanten völlig in Einklang zu bringen wären. Wenden wir uns nunmehr dem Zementit oder Eisencarbid Fe_3C zu, so rührt die von Howe stammende metallographische Bezeichnung daher, dass der Gefügebestandteil im Zementstahl

[1]) The Metallographist 3, 81, 275; 4, 119, 236.

[2]) Vergl. Note 1.

am schönsten zu beobachten ist. Er ist, was für das Verständnis der nachfolgenden Auslassungen von Wichtigkeit ist, deutlich magnetisch (wie α-Ferrit), im übrigen in mineralogischer Hinsicht wie Graphit vollständig als Individuum anzusprechen. Seine Beziehungen zum Graphit (s. u. unter „Phasentheoretisches") machen bekanntlich dem physikalischen Chemiker nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Nun aber kommen wir zu denjenigen Gefügebestandteilen der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, welche die Vertreter der metallographischen Wissenschaft zunächst neu entdecken und dann natürlich auch mit passenden Namen versehen mussten. Wie vergangenes Jahr[1]) von amerikanischer Seite vorgeschlagen wurde, den Kieselkohlenstoff, das bekannte Carborundum, mineralogisch nach Moissan „Moissanit" zu nennen, so dürfte vielleicht für Zementit als mineralogische Entität der Name „Howeit" nach seinem Entdecker Anklang finden. Jedenfalls hat der Grundsatz, den Namen des Entdeckers (Wollastonit z. B.) oder den Fundort (Labradorit z. B.) für die Namengebung zu verwerten, auch Eingang gefunden in der Mikrographie des Eisens. Schon für den überaus wichtigen, von Osmond entdeckten Gefügebestandteil des gehärteten Stahles sind allein drei Namen in Vorschlag gebracht worden, Austenit, Martensit und Osmondit, von denen sich jedoch nur die beiden ersten der praktischen Verwendung erfreuen. Die nicht magnetische, durch Eiskühlung (Uebertreibung aller Abschreckungsoperationen nach Osmonds neuer Broschüre!) des hocherhitzten Stahles erhaltene nadelförmige Modifikation heisst bei Osmond mineralogisch Austenit. Sobald sich aber Spuren von Entmischung zeigen (Auftreten von Magnetismus infolge des isolierten Auftretens von Zementit), wird von Martensit gesprochen, letzterer stellt mithin schon eine Uebergangs- oder Zersetzungsform nach Perlit hin dar[2]). In Deutschland pflegen wir an dem Namen Martensit für die feste Lösung als Ganzes festzuhalten und das erste Produkt einer Entmischung dann Austenit zu benennen (das erstere wäre wohl richtiger, indem Austenit stets als nicht magnetisch, Martensit hingegen als schwach magnetisch beschrieben wird; der nachfolgende Gefügebestandteil in der Reihe zum Perlit hin, Troostit [cf. Jüptner, Siderologie, I. Band] wird im Vergleich zum Martensit schon als stärker magnetisch angeführt). Den Kohlenstoff enthält Austenit zunächst in der γ-Form, in analytischer Hinsicht kommt dem Individuum Martensit (besser Austenit) nach den Untersuchungen des „Carbonisten" (im Gegensatz zu „Allotropisten", wie Osmond z. B.; die Bezeichnung „Chemiker" im Vergleich zum „Physiker" besagt genau dasselbe) Campbell[1]) die Formel $Fe_{24}C_7 = Fe_3(Fe_3C)_7$ zu. $^7/_8$ des *Fe* sind also in chemischer Verbindung mit Kohlenstoff und nur $^1/_8$ als zum Lösungsmittel der festen Lösung gehörig angenommen worden. Statt eines einfachen Carbides nimmt Campbell bekanntlich eine ganze Reihe hiervon an, nach dem allgemeinen Schema $Fe_{3n}C_n$ zusammengesetzt, und bezeichnet sie analog den Kohlenwasserstoffreihen der organischen Chemie als die Reihe der Ferrocarbone. Referent ist der Ansicht, dass sich nur ein solcher Gefügebestandteil als Individuum ansprechen lässt, der in physikalisch-chemischer Hinsicht genügend definiert ist. Labile Uebergangsformen, wennschon dieselben durch die verschiedene Färbung nach vorangegangener Aetzung unter dem Mikroskop zu charakterisieren sein mögen, bieten dem Techniker nur geringes Interesse; man sollte also nur von einer einzigen festen Lösung des Kohlenstoffes in Eisen, Austenit oder Martensit, reden, über den Namen kann man sich ja einigen. Nun kommen wir zum Troostit. Derselbe wurde 1895 von Osmond entdeckt. Er kommt im mittelharten Stahle vor und wird erhalten durch Abschrecken während des Passierens des kritischen Intervalles (Härtung in Oel oder in heissem Wasser). Als das Produkt fortgeschrittener Umwandlung ist er natürlich stärker magnetisch als Martensit. Nach Campbells Auffassung kommt ihm vielleicht die Formel $(Fe_3C)_3$ zu. Wenn nun Boynton[2]) in einer schon das letzte Mal zitierten Abhandlung auf Grund praktischer Versuche zu dem Ergebnis kommt, dass Troostit „a carbonless form of iron" ist, also überhaupt keinen Kohlenstoff enthält, sondern nur reiner Ferrit, und zwar β-Ferrit ist, so weiss man in der Tat nicht, wie eine solche Angabe mit dem Satze Osmonds „β-Ferrit ist nicht magnetisch" in Einklang gebracht werden soll. Solange diese Dinge in wissenschaftlicher Hinsicht nicht völlig geklärt sind, ist es besser, in vorwiegend technischen Abhandlungen nicht mit der labilen Uebergangsform Troostit zu operieren. Uebrigens sei bemerkt, dass C. Benedicks[3]) an geeigneter Stelle eine Widerlegung der Ansichten Boyntons gebracht hat; der schwedische Forscher erblickt im Troostit eine Art kolloïdaler Lösung. Aehnlich wie mit dem Troostit geht's mit dem Sorbit, für den meines Erachtens zu seiner Individualisierung der Hauptgrund fehlt, die exakte physikalisch-chemische Definition. Stead[4]), den ich in hüttenmännischer Beziehung als Autorität anerkenne (und mit ihm Osmond, siehe unter

1) Chem. Zentralbl. 1905, I, 1610.
2) Z. f. Elektroch. **10**, 491.

1) The Metallographist **3**, 15 bis 24.
2) Iron an Steel Magazine **7**, 606.
3) ib. **10**, 435.
4) ib. **7**, 30.

„Phasentheorie"), empfiehlt in einem Vortrag über „Sorbit-Stahlschienen" diesen Gefügebestandteil, eben weil er in einem technisch so wichtigen Artikel, wie härtere Stahlschienen (0,4 bis 0,5 % C) es sind, vorkommt, als Individuum beizubehalten, obwohl, wie er ausdrücklich betont, keinerlei Gründe für eine einheitliche Natur vorlägen (Heyn hält den Sorbit für fast identisch mit Troostit!). Ref. steht vorläufig noch auf entgegengesetztem Standpunkte, und hofft, dass der Sorbit nicht mehr allzulange in rein technischen Abhandlungen anzutreffen sein möge. Ueber den „Hardenit" Howes können wir an dieser Stelle um so schneller hinweg gehen, als derselbe bei uns noch zu wenig bekannt ist[1]. Wohldefiniert ist endlich der letzte in der Reihe der Gefügebestandteile beim Uebergang von hart zu weich, der Perlit, als eutektisches Gemenge von Zementit und α-Ferrit, so dass hierüber ebenfalls geschwiegen werden kann.

3. Phasentheorie, Abkühlungskurven. Hier möchten wir zunächst in Kürze den Inhalt einer Arbeit von G Charpy „Ueber das Gleichgewichtsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen" wiedergeben, welche in der Sitzung vom 4. Dezember 1905 in der Académie des sciences verlesen worden ist Die meisten der über die Verfestigung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ausgeführten Versuche, diejenigen von Roberts-Austen und Stansfield (die für das Roozeboomsche Diagramm als Grundlage gedient haben) und die neuerlichen von Carpenter und Keeling sind mit einer relativ grossen Abkühlungsgeschwindigkeit ausgeführt worden; auf Grund ihrer konnte man sich nicht von der wichtigen Tatsache Rechenschaft geben, dass ein und dieselbe Eisen-Kohlenstoff-Legierung bei schneller Abkühlung weisses Eisen (mit chemisch gebundenem Kohlenstoff), bei langsamer Abkühlung dagegen graues Eisen mit freiem Graphit liefern kann. Charpy gibt eine Erweiterung dieses Diagrammes, wobei er zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Die Verfestigung der eutektischen Mischung (Zementit-Mischkristalle) tritt bei 1150° (bislang nahm man 1030° an oder rund 1000°, d. Ref.) ein; 2. Die Segregation der eutektischen Mischung (Graphit-Mischkristalle) tritt etwa 10 bis 15° oberhalb dieser Temperatur ein; 3. Gemäss den Abkühlungsbedingungen, insbesondere der Geschwindigkeit, erhält man also den einen oder den anderen Körper, Graphit oder Zementit, nie beide nacheinander. So weit Charpy. Eine Trennungslinie für beide Gebiete im phasentheoretischen Sinne gibt es also nicht, unterhalb 1030° können je nach den äusseren Bedingungen sowohl Graphit als auch Zementit auftreten; nach Heyn ist letzterer eine metastabile Phase als das Produkt starker Unterkühlung. Dass tatsächlich bei 1150° (Verfestigungsanfang) gleich Zementit auftritt, vertritt auch Wüst[1]) in seiner grossen Abhandlung in der „Metallurgie" zu Beginn dieses Jahres. Ueber das Fehlen von Sorbit und Troostit im Gleichgewichtsdiagramm äussert sich Osmond[2]) wörtlich folgendermassen: „Bisher haben wir noch keinen Platz für den Troostit und den Sorbit gefunden, und das war nicht nötig, wenn diese Gefügebestandteile Uebergangsformen sind. Die Existenz dieser Uebergangsformen ist unvermeidlich, da die Umwandlungen eine gewisse Zeit beanspruchen, und sie haben grosse praktische Wichtigkeit wegen der mechanischen Eigenschaften, die sie dem Eisen verleihen, das Diagramm, das die endgültigen Gleichgewichtszustände darstellt, hat sich aber nicht darum zu kümmern." Dass man auch ohne diese labilen Formen auskommen kann, beweist das im letzten Aufsatze angeführte Lehrbuch von Howe „Iron, Steel and other Alloys", das nur mit Ferrit, Perlit, Zementit und Austenit arbeitet und damit praktisch vielleicht am weitesten kommt. Es ist zu bedauern, dass der im vergangenen Jahre zu Lüttich abgehaltene Berg- und Hüttenkongress in dieser Hinsicht so wenig Positives zu Wege gefördert hat. Im Unterrichte sollte man nach alle diesem die Metallographie weniger auffassen als einen Zweig der angewandten physikalischen Chemie (Anwendung des Phasengesetzes und der Lehre von den festen Lösungen auf die Metalllegierungen), als vielmehr einen Zweig der praktischen Geologie (Dünnschliffe), ein Standpunkt, der sich nach Howe[3]) folgendermassen begründet: „In dieser wie in mancher anderen Hinsicht erinnern uns die Legierungen an die kristallinischen Gesteine, denen sie bezüglich der allgemeinen Entstehungsbedingungen vollkommen gleichen. Beide haben sich aus schmelzflüssigem Zustande abgekühlt oder wenigstens bei einer so hohen Temperatur, dass die vorhandenen Atome in der Lage waren, nach Belieben zu bestimmten Verbindungen zusammenzutreten, wobei diese letzteren wiederum ihren kristallographischen Gesetzen folgen konnten. Unter dem Mikroskop sehen wir, dass unsere Gesteine bestehen a) aus reinen gediegenen Metallen, b) aus bestimmten Verbindungen, wie Feldspat, Glimmer, Quarz u. s. f., c) aus glasähnlichen Obsidianen, welche die chemischen Elemente in unbestimmten Verhältnissen gebunden enthalten." Bezüglich der Legierungen würde also Ferrit dem Typus a, Zementit, Perlit, Austenit (Martensit) dem Typus b und Sorbit,

1) Vergl. in dieser Hinsicht Guillet a. a. O., S. 93.

1) Metallurgie 1906, 1.
2) A. a. O., S. 35.
3) Lehrbuch, S. 2 u. 3.

Troostit (vielleicht?) dem Typus c entsprechen, wenn wir sie überhaupt berücksichtigen wollen. Zum Abschluss dieses Abschnittes sei noch kurz angeführt, dass neben Osmond schon Gore, der Entdecker des explosiven Antimons, die Recalescenz, das ist die Wiedererwärmung sich abkühlender Eisenmassen an gewissen Punkten (Haltepunkte der Abkühlungskurven, kritische Punkte und Temperaturen) beobachtet hat, welche Notiz vielleicht einiges Interesse bieten dürfte.

4. Praktische Ergebnisse. Wenn schon dieses Kapitel ein gewisses Anrecht darauf hat, etwas breiter als die übrigen behandelt zu werden, so sei solches doch lieber den betreffenden Fachorganen überlassen. Einen Beitrag zur Kenntnis der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen höheren Kohlenstoffgehaltes bringt F. Wüst[1]) (Beginn der Zementitbildung bei 1130°). Derselbe Forscher hat auch über die Abhängigkeit der Graphitausscheidung von der Anwesenheit fremder Elemente im Roheisen[2]) gearbeitet. Neben Mangan, Silicium, Schwefel und Phosphor ist es besonders das Zinn, dessen Beimischung zum Roheisen einem eingehenden Studium unterworfen wird. Die Konstitution des Roheisens selbst behandelt P. Goerens[3]) in einer ausführlichen und interessanten Mitteilung. Beim Giessereieisen sind zwei Arbeiten zu erwähnen. Neben einem Aufsatze von A. Sauveur[4]) über das Kleingefüge des Gusseisens ist es ein Vortrag von W. Longmuir[5]) auf dem November-Meeting des West-Scotland Iron and Steel Institute über den gleichen Gegenstand, der Beachtung und Interesse verdient. Hervorzuheben ist besonders der Einfluss eines zu hohen Siliciumgehaltes auf die Beförderung der Graphitausscheidung. Den Einfluss des Phosphors auf das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff hat F. Fettweis[6]) einem eingehenden Studium unterworfen. Bereits Stead hat gefunden, dass das Lösungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff durch Phosphor herabgemindert wird. Bei einem P-Gehalt von 15,8 %, entsprechend der Verbindung Fe_3P, ist die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlen, stoff praktisch gleich Null. Stead wies nach (siehe vorigen Bericht), dass Phosphor sich mit Eisen zu Fe_3P verbindet, welches vom Eisen aufgelöst wird. Kann nun Eisenphosphid keinen Kohlenstoff in Lösung bringen, so sollte eine Legierung mit 15,8 % P C-frei sein; es gelang dem Autor jedoch nicht, eine kohlefreie Legierung herzustellen. Fe_3P löst mithin scheinbar Kohlenstoff in geringem Masse. C. Benedicks[1]) studierte sehr eingehend die Mikrostruktur, das spezifische Gewicht, die Elastizität, die Härte, den elektrischen Leistungswiderstand und die magnetischen Eigenschaften des Kohlenstoffstahles. Allgemeine Betrachtungen über die künstliche Härtung und das Abschrecken von Stahlproben hat C. Wadeck[2]) angestellt. Das wichtigste Arbeitsgebiet im verflossenen Jahre war entschieden dasjenige des Spezialstahles. L. Guillet, der auf diesem Felde tonangebend ist, hat sein grosses zweibändiges Werk „Les aciers spéciaux"[3]) der Vollendung entgegengeführt. Neben einer Studie über Eisen-Nickel-Mangan-Kohlenstoff-Legierungen[4]) (*Ni* bis zu 20 %, *C* bis zu 0,45 %, *Mn* bis etwas über 1 %), bei der besondere Rücksicht auf die mechanische Behandlung (Biege-, Zug-, Torsions- und Schlagproben, ferner Korrosionsversuche) genommen wird, ist hier zu nennen der Vanadiumstahl. Nach J. K. Smith[5]) beträgt ein solcher Zusatz 0,10 bis 0,20 %. Der günstige Einfluss dieses Elementes beruhe darauf, die Ausseigerung von Carbiden beim Abkühlen des Stahles nach Möglichkeit zu unterdrücken. Vanadin-Chromstahl sei dem Vanadin-Nickelstahl bedeutend überlegen. Die letztere Spezialstahlsorte bespricht L. Guillet ausführlich[6]). Nach diesem Forscher erhöht das Mangan die Bruchfestigkeit und die Elastizitätsgrenze schneller als jedes andere Element mit Ausnahme des Kohlenstoffs; es verringert die Dehnung wie auch die Kontraktion nur in geringem Masse. Wichtig ist, dass nur geringe Vanadinmengen zur Erreichung eines derartigen Erfolges notwendig sind. Was die Ternärstähle anbelangt, so sind nach Guillet[7]) die wichtigsten die Nickelstähle; Chromstahl dient nur ganz bestimmten Zwecken. Mangan- und Wolframstahl sind gleichfalls wichtig, letzterer wegen seiner Brauchbarkeit als Werkzeugstahl und Stahl für Dauermagnete. Aluminium-, Vanadium-, Molybdän- und Siliciumstahl haben sich bislang noch kein grosses Verwendungsgebiet verschafft. Dagegen werden vielfach Quarternärstahlsorten (Chrom-Wolfram bei Schnelldrehstahl, Nickel-Chromstahl bei Kruppschen Panzerplatten [besondere Legierungen] und auch jetzt Nickel-Vanadiumstahl nach Guillet) benötigt. Die Fertigprodukte enthalten dabei meistens das Eisen in der γ-Form (Martensitstruktur). Ueber den Einfluss der Reihenfolge von Zusätzen

1) Metallurgie 1906, 1.
2) ib. 1906, 169, 201.
3) Stahl und Eisen 1906, 397.
4) The Iron and Steel Magazine 1906, 119.
5) Journ. of the West of Scotland Iron and Steel Inst. 1905/06, 52.
6) Metallurgie 1906, 60.

1) Jernkontorets Annaler 1906, 1.
2) Giesserei-Zeitung 1906, 164.
3) Dunot-Paris.
4) The Iron and Steel Magazine 1905, 100.
5) The Engineer 1906, 293.
6) Bull. Soc. d'Encouragement p. l'Industrie nat. 1905, 870.
7) Amer. Manufacturer 1906, 211.

zum Flusseisen auf dessen Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Schwefelsäure hat schliesslich O. Bauer[1]) gearbeitet.

Bei der letzten Tagung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf (29. April) sprach Professor Heyn-Charlottenburg über die Nutzanwendung der Metallographie in der Eisenhüttenkunde[2]). Auf dem kurz darauf abgehaltenen Jahres-Meeting des Iron and Steel Institute am 10. Mai d. J. wurde F. Osmond als einem Bahnbrecher auf dem Gebiete metallographischer Forschung die Sir Henry Bessemer-Medaille verliehen[1]). Das von Clifton-Sorby (1864) begonnene Studium der Metallmikroskopie ist im Laufe von über 40 Jahren zu einem stattlichen Zweige der angewandten Naturwissenschaft emporgeblüht unter Mitwirkung hervorragendster Geister aller Länder. Mit Recht darf daher die Metallographie als eins der schönsten Ergebnisse internationaler wissenschaftlicher Betätigung des menschlichen Geistes angesehen werden.

Dr. E. Goecke.

1) Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt 1906, 292.
2) Chem.-Ztg. 1906, 501.

1) Chem.-Ztg. 1906, 513.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Sitz.-Ber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss., Abt. IIa 114 (März bis April 05), 355—385. Heinrich Mache und Stefan Meyer. Ueber die Radioaktivität der Quellen der böhmischen Bädergruppe: Karlsbad, Marienbad, Teplitz-Schönau-Dux, Franzenbad sowie St. Joachimsthal. Zweck der Untersuchung war, festzustellen, wie starke Emanation die verschiedenen Quellen geben, und ob es sich um Radiumemanation handelt. Der Emanationsgehalt in den Quellen der einzelnen Badeorte wechselt am gleichen Ort von Quelle zu Quelle oft sehr. In Karlsbad haben die im Thermalgebiet entspringenden kalten Eisenquellen teilweise einen grösseren Emanationsgehalt als die Thermen. Auch sind die kälteren Thermen vor den heisseren begünstigt. Im übrigen geben Verff. eine grosse Reihe von Einzelheiten, unter denen hervorgehoben sei, dass die Zerfallsgeschwindigkeit der Quellenemanation sämtlicher Badeorte einem Exponentialgesetz gehorcht, dessen Konstanten nahe gleich denjenigen des für *Ra* gültigen Gesetzes sind. Auch die Abklingung der induzierten Aktivität zeigt Analogie mit Radiuminduktion. Thor ist nicht nachweisbar. Die Natur der Emanation in den Quellen ist also untereinander gleich und mit Radiumemanation identisch. (Wien.) H. D.

ib., 387—395. Stefan Meyer und Egon Ritter von Schweidtler. Untersuchungen über zeitliche Aenderung der Aktivität. Verff. beschreiben Versuche und geben Zahlen über die Abklingung von *UX*, über die Uebereinanderlagerung von induzierten Aktivitäten, über die Abklingung des Radiotellurs, über diejenige des Radiobleies und über das Verhältnis von Radiotellur, Radioblei und Radium-Emanation. H. D.

ib. **114** (Mai 05), 545—551. Heinrich Mache und Stefan Meyer. Ueber die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie. Verff. geben Zahlen über die Aktivität der Quellen von Fischau, Vöslau und Baden. (Wien.) H. D.

ib., 553—583. F. von Lerch. Ueber das *ThX* und die induzierte Thoraktivität. (Auch Akad. Anz. 7, 1905.) Verf. studierte das elektrochemische Verhalten des *ThX*. Bekanntlich fällt aus einer Thoriumsalzlösung durch NH_3 ein Thoriumniederschlag, der schwach aktiv ist, nur wenig Emanation abgibt, dessen Aktivität aber zeitlich bis zu einem konstanten Wert ansteigt. Im Filtrat befindet sich das stark aktive *ThX*, dessen Aktivität zeitlich abnimmt. Die scheinbare Konstanz der Aktivität des Niederschlages beruht darauf, dass vom *Th* fortwährend das stark aktive *ThX* gebildet wird, dies aber unter Emanationsbildung fortwährend wieder zerfällt; sind Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit gleich, so ist die Aktivität scheinbar konstant, d. h. es besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen *Th* und *ThX*. Beide sind gänzlich verschieden, *Th* ist ein Metall, das mittels NH_3 gefällt wird, *ThX* bleibt in Lösung; die Emanation verhält sich wie ein Gas, die induzierte Aktivität ist ein fester Stoff, der sich nur in starken Säuren leicht löst. *ThX*-Lösungen enthalten stets gleichzeitig induzierte Aktivität, deshalb muss man zur getrennten Betrachtung erst Lösungen untersuchen, die nur induzierte Aktivität (Ind. A.) enthalten. Zur Gewinnung der Präparate fällte Verf. das *Th*, filtrierte die Lösung ab, die *ThX* enthielt, und liess den Niederschlag in HNO_3 stehen, bis wieder genug *ThX* entstanden war, trennte wieder, und so fort. Das Filtrat zeigt zuerst einen Anstieg infolge der neu entstehenden Ind. A., dann Abnahme nach dem bekannten logarithmischen Gesetz von Rutherford; die Zeit, in welcher die Aktivität auf die Hälfte sinkt, τ, beträgt 3,637 Tage. *Mg*, *Fe*, *Zn*, amalgamiert oder nicht, werden sämtlich in der *HCl*-haltigen (also sauren) *ThX*-Lösung aktiv, doch wird kein Metall *ThX* ausgefällt, wie die Abklingungskurve beweist. *Ag Bi* wurde nur schwach aktiv, *Pt* und *Pd*, platiniert oder blank, nicht merklich. Die Metalle verhalten sich genau so, wie wenn sie in eine Lösung von Ind. A. getaucht wären, d. h. in eine Lösung, die man erhält, wenn man die Ind. A. von *Pt* mit *HCl* ablöst. Durch Elektrolyse erhält man aus *ThX*-Lösung Ind. A., nur auf einer platinierten *Pt*-Elektrode in schwefelsaurer Lösung erhält man etwas *ThX*. Verf. gibt Tabellen und Kurven, die dies erweisen. *ThX* zeigt sich also von der Ind. A. völlig verschieden, da es weder durch Metalle noch durch Elektrolyse aus saurer Lösung gefällt werden kann. Fällt man die in Lösung gegangenen Metalle, so zeigen die Niederschläge den *ThX*-Abfall, d. h. $\tau = 3{,}637$ Tage; auch *Ba*, in derselben Lösung mit H_2SO_4 gefällt, zeigte diesen Abfall. Das mit NH_3 gefällte *Bi* enthielt nur Ind. A., *Fe*, mit NH_3 gefällt, reichlich *ThX*, was bemerkenswert ist, da doch durch NH_3 das *Th* vom *ThX* getrennt wird. Verf. beweist dies durch Tabellen und Kurven. — Aus alkalischer Lösung erhält man leicht elektrolytische Niederschläge, deren $\tau = 3{,}637$ Tage ist; man kann also *ThX* hier durch Elektrolyse fällen; auch *Fe*, *Zn*, *Mg*, *Ni*, *Pb*, *Cu* und *Ag* fällen das *ThX*; die von ihnen in 11 Stunden in *KOH-ThX*-Lösung aufgenommenen Aktivitäten verhielten sich

$$Fe : Zn : Zn\text{-Amalgam} : Mg : Ni : Pb : Cu : Ag$$
$$= 1 : 0.86 : 0{,}32 : 0{,}15 : 0{,}099 : 0{,}094 : 0{,}015 : 0{,}016.$$

Die Elektrolyse ergab folgendes: Wie bei der elektrolytischen Abscheidung von Ind. A., spielt auch hier sowohl das Potential wie die Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle. Nicht amalgamiertes *Zn* fällt aus alkalischer Lösung *ThX*, frisch amalgamiertes grösstenteils Ind. A. Letztere ist übrigens leichter ausfällbar, d. h. edler als *ThX*. Das abgeschiedene metallische *ThX* gibt Emanation ab und kann aktivieren; die dadurch entstandene Aktivität hat den für induzierte Thoraktivität spezifischen Abfall. Die Anode wurde nur schwach aktiv bei der Elektrolyse, falls sie aus blankem *Pt* bestand, erheblich, wenn das Anion von der Elektrode gebunden wurde.

Induktionslösungen erteilen einer blanken *Pt*-Kathode bei der Elektrolyse, wie auch den Metallfällungen eine Aktivität, die ein schnelleres Abklingen zeigt, als es der gewöhnlichen Induktion entspricht: Verf. fand Werte von τ zwischen 1 und 5 Stunden. Solche Abklingungskurven lassen sich aber nicht durch eine *e*-Funktion darstellen. Nimmt dagegen die Aktivität in 1 Stunde um die Hälfte ab, d. h. ist $\tau = 1$ Stunde, so gehorcht die Kurve wieder einer *e*-Funktion; das ist der Fall beim *Ni*, das in eine salzsaure Induktionslösung getaucht war (Darstellung derselben siehe weiter oben), und bei einer blanken *Pt*-Kathode nach einstündiger Elektrolyse mit 0,005 Amp. (Stromdichte etwa 0,001 Amp/qcm). Auch Pegram (Phys. Rev. **1903**, 424) hat durch Elektrolyse Präparate mit $\tau = 1$ Stunde erzielt. Die oben genannten unregelmässigen Kurven gehen nun zum Schluss in eine Form über, die einer *e*-Funktion gehorchen; extrapoliert man diesen Kurventeil nach rückwärts, so erhält man eine Kurve mit $\tau = 1$. Alle Aktivitäten, die schneller als 10,6 und langsamer als 1 Stunde auf die Hälfte abklingen, kann man als Ueberlagerung einer ein- und einer 10,6-stündigen auffassen. Verf. gibt Beispiele, aus denen man sieht, dass man mit dieser Voraussetzung aus einigen Kurvenpunkten andere berechnen kann.

Verf. bespricht weiter Gleichgewichtsversuche zwischen *ThX* und den induzierten Aktivitäten. *Zn*, welches die gewöhnlich beobachtete 10,6-Stunden-Aktivität ausfällt, kann eine Aktivität annehmen, die derjenigen der Lösung proportional ist; es wird z. B. in einer frischen Lösung eine doppelt so starke Aktivität annehmen, als in einer, die 10,6 Stunden gestanden hat, da die Lösung ja in 10,6 Stunden ihre Aktivität zur Hälfte verliert. *Ni*, welches, wie oben bemerkt, die 1-Stunden-Aktivität ausfällt, verhält sich anders; es müsste eigentlich in der frischen Lösung eine doppelt so grosse Aktivität annehmen wie in der 1 Stunde alten Lösung, wenn die 1 Stunde-Aktivität von der 10,6-Stunden-Aktivität unabhängig wäre. Das ist nicht der Fall; die Anfangswerte gleich nach dem Herausnehmen waren proportional der in Lösung vorhandenen Menge der 10,6-Stunden-Aktivität; verbindet man diese Anfangswerte, so erhält man die Abfallkurve der 10,6-Stunden-Aktivität. Der Verlauf der Kurven weist darauf hin, dass die schnell abklingende Aktivität von der langsam abfallenden nachgeliefert wird, also ein Zersetzungsprodukt der letzteren ist. Rutherford ist auf anderem Wege zu dem Schluss gelangt, dass sich aus einer strahlenlosen Aktivität Thorium *A* von $\tau = 11$ Stunden eine andere, α-, β- und γ-Strahlen aussendende Aktivität Thorium *B* bildet mit $\tau = 55$ Minuten. Es würde sich demnach in den durch *Zn* ausgefällten Aktivitäten um Thorium *A* im Gleichgewicht mit Thorium *B* handeln. Für *ThX* lassen sich ähnliche Untersuchungen anstellen. *Zn* fällt aus salzsaurer *ThX*-Lösung kein *ThX*, sondern nur Ind. A., *Ni* fällt wieder Thorium *B*. Hier liegen die Anfangswerte (siehe 19 Zeilen zurück) der Aktivität von *Ni* und *Zn* nicht auf der Abfallkurve für Thorium *A*, sondern auch auf der des *ThX*; zuerst erfolgt ein Anstieg (Selbstinduktion der Lösung), dann der Abfall in 3,637 Tagen auf die Hälfte. Die Rutherfordsche Theorie gibt die einfachste Erklärung des Versuchsmaterials. In einer *ThX*-Lösung ist die jeweilig vorhandene Menge Thorium *A* und Thorium *B* der Menge des *ThX* proportional. Bemerkenswert ist, dass die drei Körper elektrochemisch so verschieden sind, dass sie sich trennen lassen. Von den drei Stoffen ist die Abklingungskurve bestimmend für den Edelgrad; je schneller die Aktivität abklingt (je kleiner τ ist), desto edler ist der Stoff. (Wien.) H. D.

Ib., 657—668. Norbert Stücker. Neue Bestimmungen der spezifischen Wärme einiger Metalle bei höherer Temperatur. Verf. gibt für die Metalle *Fe*, *Mo*, *Mn*, *Mg*, *Bi* und *Pb* Tabellen, Interpolationsformeln und Kurven über die Aenderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur (zwischen 20 und 600°, bei *Bi* und *Pb* bis zum Schmelzpunkt). (Pfaundler, Graz.) H. D.

Ib. (Juli 05), 1148—1158. Stefan Meyer und Egon Ritter von Schweidtler. Untersuchungen über radioaktive Substanzen, zur Kenntnis des Aktiniums. Das Aktinium Debiernes und das Emanium Giesels sind wahrscheinlich identische Stoffe. Verff. haben die Abklingungskurve der Ind. A. beider gemessen und $\tau = 35,8$ gefunden (über die Bezeichnungen siehe vorletztes Referat). Das Präparat von Haitinger und Ulrich ist dasselbe, nur durch *Ra* verunreinigt. Die τ-Werte der Ind. A., die Verff. bei den einzelnen Messungen erhielten, schwanken zwischen 31,8 und 37,9, die Abweichungen sind also grösser als die Beobachtungsfehler. Man wird Aktinium *A* ($\tau = 36$ Minuten) und Aktinium *B* ($\tau = 1,5$ Minuten) unterscheiden müssen. Erhitzt man auf Rotglut, so verdampft Aktinium *A* und Aktinium *B* bleibt zurück. Die Ind. A. der beiden hat einen geringen Bestandteil (etwa 1,5 %) durchdringender Strahlung. (Wien.) H. D.

Ib., 1195—1219 Stefan Meyer und Egon Ritter von Schweidtler. Untersuchungen über radioaktive Substanzen, über Radioblei und Radiumrestaktivitäten. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf diese Arbeit. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 28. Mai 1906:

12i. F. 19815. Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisuperoxyd. H. Försterling und H. Philipp, Perth Amboy, Middlesex, V. St. A. 14. 2. 05.

12i. R. 18041. Kontaktverfahren und -Apparate, insbesondere zur Darstellung von Schwefelsäure. H. Rabe, Berlin. 20. 4. 03.

12k. S. 21428. Verfahren zur Darstellung von cyansauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden

Rhodanverbindungen mit einer Eisensauerstoffverbindung. W. Siepermann, Freiburg i. B. 2. 8. 05.

12k. S. 22037. Verfahren zur Darstellung von cyansauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Metallsauerstoffverbindung; Zus. z. Anm. S. 21428. W. Siepermann, Freiburg i. B. 16. 12. 05.

21c. S. 20502. Verfahren zur Herstellung von geformten festen Körpern aus Siliciumcarbid. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 3. 1. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 28. Mai 1906:

12i. 173130. Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus Generatorgas unter Benutzung einer alkalischen Absorptionslösung. E. A. Behrens und J. Behrens, Bremen. 26. 5. 04.

18a. 173103. Verfahren zum Entzinken und Nutzbarmachen von Kiesabbränden für die Eisenerzeugung durch Verschmelzen. Elektrische Zinkwerke, G. m. b. H., Duisburg-Hochfeld. 20. 3. 04.

22f. 173105. Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und A. Wultze, Charlottenburg. 3. 11. 04.

40a. 173209. Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinksilikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen. A. V. Cunnington, Winnington, Engl. 28. 6. 04.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 15. Juli 1906.

Kl. 21b. C. B. Askew, Chicago. Trennungsplatte für die Elektroden elektrischer Sammler, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den senkrechten gleichnamigen Elektroden Fächer aus Isoliermaterial gebildet sind, die mittels tragförmiger Böden vollständig voneinander abgeschlossen sind.

Kl. 21b. Th. A. Edison, Llewellyn Park, New Jersey, V. St. A. Stromsammler mit alkalischem Elektrolyten und in diesem unlöslichen Elektroden, dessen negative Elektrode ein hochoxydierbares Metall oder Metallgemisch, welches durch einfache Berührung mit Quecksilber nicht amalgamierbar ist und dessen Verbindungswärme (mit Sauerstoff) grösser ist als diejenige des Kupfers (vorzugsweise Eisen), als wirksame Masse aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die negative Polelektrode neben ihrer wirksamen Masse einen kleinen Bruchteil Quecksilber beigemischt enthält. Ausserdem kann diese Elektrode noch andere leicht reduzierbare Metalle, deren Verbindungswärme (mit Sauerstoff) kleiner ist als die der wirksamen Masse, enthalten. Die Kapazität der depolarisierenden Elektrode soll so bemessen sein, dass sie nicht mehr Sauerstoff abgeben kann, als von der wirksamen Masse der negativen Elektrode gebunden werden kann.

Kl. 21b. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. Einrichtung zur Abscheidung von Elektrolytflüssigkeit von aus Stromsammlern entweichenden Gasen, nach Patent Nr. 17857, dadurch gekennzeichnet, dass das im Gasauslasskanal angeordnete Rückschlagventil, welches die Gase nur zeitweilig und unter Druck austreten lässt, so eingerichtet ist, dass es auf oder in der sich allenfalls im Ventilgehäuse ansammelnden Flüssigkeit zu schwimmen vermag, zum Zwecke, den Rückfluss der aus den entweichenden Gasen abgeschiedenen Elektrolytflüssigkeit in den Zellenbehälter zu sichern.

Kl. 21b. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. Einrichtung zum Feststellen von Sammlerzellen in einem Gestell, dadurch gekennzeichnet, dass die Rahmenstücke des Gestelles mit vorzugsweise auswechselbarem Feststellzapfen aus einem isolierenden Stoffe ausgerüstet sind, von welchen jeder dadurch zum Ineinandergreifen mit der benachbarten Zellenbehälterwand gebracht wird, dass Feststellzapfen und Zellenbehälterwand mit einander entsprechenden Vertiefungen, bezw. Vorsprüngen ausgerüstet sind.

Kl. 21b. Pflüger-Akkumulatorenwerke, Akt.-Ges., Berlin. Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen, von einer Schutzhülle umgebenen Stücken zusammenzusetzen, dadurch gekennzeichnet, dass im Querschnitt **U**-förmige und doppel-**T**-förmige Einlagen benachbarter Stücke zusammen mit den überstehenden Enden der Schutzhüllen ineinander eingefalzt werden.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Nach längerem Leiden verstarb am 28. Mai im besten Mannesalter von 52 Jahren das Mitglied des Vorstandes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik

Dr. phil., Dr. ing. hon. c. Rudolf Knietsch.

Von den hervorragenden Verdiensten, die er sich in 22 jähriger Tätigkeit bei der Fabrik erworben hat, der er bis zu seinem viel zu frühen Ende angehörte, kennt die Mitwelt seine glänzenden Arbeiten, welche die Industrie des flüssigen Chlors und das Schwefelsäurekontaktverfahren geschaffen haben, und seine entscheidende Mitarbeit an der Fabrikation des künstlichen Indigos; die Nachwelt wird ihn deshalb nicht vergessen. Wer die liebenswürdige Persönlichkeit des Verstorbenen kennen gelernt hat, wird auch dem Menschen ein freundliches Andenken bewahren. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft beklagt in ihm ein hochgeschätztes Mitglied.

Aachen. Der bekannte Fachschriftsteller auf dem Gebiete der Glasindustrie Dr. Ch. Dralle ist gestorben.

Berlin. Der frühere Professor der Physik Dr. K. Pape starb im Alter von 70 Jahren. — (Universität.) Privatdozent Dr. K. Neuberg (physiologische Chemie) erhielt den Titel Professor.

Breslau. Geheimrat Prof. emer. Dr. Polek (pharm. Chem.) starb im 85. Lebensjahre.

Danzig. An Stelle von Professor Zenneck wurde Privatdozent Dr. F. A. Schulze-Marburg als a. o. Professor der Physik berufen und hat den Ruf abgelehnt.

Dresden. Auf S. 400 ist versehentlich nur Dr. Böttinger als neues Ehrenmitglied der Deutschen Bunsen-Gesellschaft genannt worden. Auch Prof. Dr. Cannizzaro-Rom wurde zum Ehrenmitglied ernannt.

Karlsruhe. Die Technische Hochschule ernannte den Geheimrat Dr. K. Hofmann wegen seiner Verdienste um die Papierindustrie zum Dr. ing. h. c. — Wie uns Herr Professor Haber mitteilt, ist ihm nicht für technische, sondern für angewandte physikalische Chemie ein neuer Lehrauftrag erteilt worden. Den Gegenstand der ganzjährigen dreistündigen Vorlesung sollen die Anwendungen der physikalischen Chemie auf die chemisch-technischen Gegenstände bilden.

Leipzig. Geh.-Rat Prof. Dr. W. Nernst-Berlin erhielt einen Ruf als Nachfolger von Ostwald. — Der bekannte Physiologe Geheimer Hofrat Professor Dr. W. Pfeffer erhielt den Titel und Rang eines Geheimen Rats.

Lemberg. Dr. F. Opolski habilitierte sich für allgemeine Chemie.

St. Louis. D. Rankin stiftete für den Bau einer Technischen Hochschule 8400000 Mk.

München (Deutsches Museum). Einen wertvollen Zuwachs hat die Urkundensammlung des Museums durch die Ueberweisung von 100 Briefen Justus von Liebigs an Friedrich Mohr aus den Jahren 1834 bis 1869 erhalten. Sie wurden von der Deutschen chemischen Gesellschaft dem Museum zur Aufbewahrung übergeben.

Ohio. Dr. W. H. Crane, Dozent der Chemie und Bakteriologie am Medical College, ist im Alter von 37 Jahren während eines von ihm gehaltenen Vortrages gestorben.

Rom Professor P. Blaserna feierte zugleich mit dem 25jährigen Jubiläum des von ihm geleiteten physikalischen Institutes sein 50jähriges Professorenjubiläum.

Rostock. Das physikalische Institut soll erweitert werden, wozu das alte Kommandanturgebäude, das neben der Universität liegt, benutzt werden soll.

Strassburg. Dr. med. et phil. E. Friedmann habilitierte sich für physiologische Chemie.

Vorlesungen.

Nachtrag zu S. 314 und 384.

Clausthal. Noll liest Elektrolyse mit Uebungen (vergl. S. 315).

Graz (Universität). Streintz: Elektrochemie. Kremann: Physikochemische Arbeits- und Messmethoden. Dölter: Physikalisch-chemische Mineralogie; Physiographie der Mineralien.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Auf der Hauptversammlung der Gesellschaft ist beschlossen worden, die Herren Professor Stanislao Cannizzaro in Rom und den derzeitigen II. Vorsitzenden, Geheimrat Dr. H. T. Böttinger in Elberfeld zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft zu ernennen.

Für die ausscheidenden Mitglieder des ständigen Ausschusses sind die Herren Professor Dr. Le Blanc-Karlsruhe, Baurat Oskar von Miller-München und Ober-Ingenieur Dr. Liebenow-Berlin gewählt worden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 22. Juni einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1067. Chemisches Laboratorium der Bergakademie Freiberg i. S.; durch Julius Wagner.

„ 1068. Hempel, Geh. Hofrat Prof. Dr. Walter, Dresden, Zellsche-Strasse 44; durch Paul Marquart.

„ 1069. Schlesinger, Dr. Hermann, Berlin, Hindersinstrasse 14, III; durch F. Weigert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1126. Grau, August, k. k. Professor und Vorstand der elektrotechnischen Sektion des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien IX, Währinger Strasse 59.

Nr. 1127. Wagenmann, Seybel & Co., chemische Fabrik in Liesing bei Wien.

Adressenänderungen.

Nr. 204. Dyckerhoff, jetzt: Wiesbaden, Bismarckplatz 2.

„ 459. Löb, jetzt: Prof. Dr., Berlin W., Prager Strasse 3.

„ 780. Roepper, jetzt: Mt. Aing Station Philadelphia.

„ 784. Krekeler, jetzt: Mülheim a. Rh., Wilhelmstrasse 21.

„ 808 Kenrick, jetzt: 73 Baldwinstreet, Toronto (Kanada).

„ 873. Sack, jetzt: Badenweiler, Villa Paul.

„ 907. Kettembeil, jetzt: Salzbergwerk Neustassfurt und Teilnehmer, Bitterfeld.

„ 951. Weber, jetzt; Neuhausen (Schweiz), Villa Schweizerhaus.

„ 954. Rostosky, jetzt: Wittgendorf (Bezirk Chemnitz).

„ 958. Berl, jetzt: Privatdozent.

„ 993. Stern, jetzt: Leipzig 13, Christianstrasse 5, I, bei Pail Kressner.

„ 1001. Hinrichsen, jetzt: Berlin SW. 68, Schützenstrasse 40 2.

„ 1020. Gärtner, jetzt: Pilsen, Ufergasse 5, I.

„ 1093. Busch, jetzt: Charlottenburg, Schlüterstr. 8.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 15. Juni 1906. Nr. 24. (S. 409—424.)

ÜBER DEN EINFLUSS DES GEFÄSSMATERIALES UND DES LICHTES AUF DIE BILDUNG VON OZON DURCH STILLE ELEKTRISCHE ENTLADUNG.

Von *F. Russ.*

Die in Z. f. Elektroch., Heft 15, erschienenen „Studien über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung" von Walther Löb[1]) veranlassen mich, über Versuche zu berichten, die von der Ermittelung der Bildung von Formaldehyd aus trockenem Kohlenoxyd und Wasserstoff durch stille elektrische Entladung ausgingen. Die Frage, ob die ultravioletten Strahlen bei den von W. Löb untersuchten Reaktionen maassgebend beteiligt sind, sucht derselbe unter anderem durch Verwendung eines Elektrisators aus Uviolglas und Ermittelung der Aenderung der Ausbeute gegenüber der eines Glaselektrisators zu bestimmen. Löb gibt in der oben genannten Arbeit nur an, dass er bei diesen noch nicht abgeschlossenen Versuchen im Uviolelektrisator eine regelmässige Verschiebung der Ausbeuten an seinen Produkten nicht nachweisen konnte (S. 287). Zur Entscheidung derselben Frage ging ich in derselben Weise vor. Es erschien mir aber zunächst zweckmässiger, den Einfluss des Gefässmateriales an einem einfachen Fall — der Bildung des Ozons — zu ermitteln. Durch die Untersuchungen der letzten Jahre, hauptsächlich durch Warburg[2]) und dessen Schüler, war die von Nernst[3]) ausgesprochene Ansicht klar gelegt, dass die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Sauerstoff eine photochemische ist und dass die Bildung des Ozons ein umkehrbar photochemischer Prozess ist[4]). Es lag somit im Falle des Ozons nahe, einen Einfluss des Gefässmateriales anzunehmen, dessen Grössenordnung zu ermitteln und sodann durch Parallelversuche bei der Synthese des Formaldehyds die Frage zu entscheiden, ob auch in diesem Fall eine photochemische Wirkung nachzuweisen ist

Obwohl die bei Ozon durchgeführten Versuche noch nicht vollkommen abgeschlossen sind, lassen dieselben einen merkbaren Einfluss des Gefässmateriales der Elektrisatoren deutlich erkennen. Letztere wurden aus Thüringer Geräteglas, Uviolglas und Quarzglas gefertigt. Wie ich vorgreifend bemerke, machte sich der Einfluss des Gefässmateriales in dem Sinne bemerkbar, dass mit zunehmender Ultraviolettdurchlässigkeit desselben das im Elektrisator sich einstellende Ozongleichgewicht zu Ungunsten des Ozons verschoben wird. Bei gleichzeitiger Bestrahlung des Elektrisators durch das Licht einer Quecksilberquarzlampe wird der Ozongehalt entsprechend der Ultraviolettdurchlässigkeit des Gefässmateriales noch weiterhin herabgedrückt.

1) Z. f. Elektroch. **12**, 282 (1906).

2) Drudes Ann. **13**, 475 (1904), und weitere Arbeiten daselbst.

3) Z. f. Elektroch. **1**, 38 (1894).

4) Warburg und Regener, Sitzungsber. Berl. Akad. **1904**, 1228, C. B. 1904, II, 873.

Analyse und Versuchsanordnung.

Um den Einfluss des Gefässmateriales und des Lichtes auf die Ozonausbeute einwandsfrei zu ermitteln, war eine exakte quantitative Ozonbestimmung Vorbedingung. Als solche wurde die Ladenburgsche Methode in der Vereinfachung von Treadwell den Versuchen zu Grunde gelegt. Sie basiert auf der Einwirkung des Ozons auf eine neutrale Jodkaliumlösung:

$$2JK + O_3 + H_2O = 2KHO + J_2 + O_2.$$

Die Zuverlässigkeit dieser Reaktion in neutraler Lösung zur quantitativen Bestimmung des Ozons wurde schon im Jahre 1873 durch eine ausführliche Arbeit von Brodie[1]) klargelegt, die von Luther und Inglis[2]) der Vergessenheit entrissen wurde. Ladenburg und Quasig[3]) haben die Richtigkeit dieser Methode erwiesen und Treadwell[4]) hat auf Grund der Ladenburgschen Versuche und einer Angabe von Teclu[5]) eine für praktische Zwecke einfache Ozonbestimmung ausgearbeitet. In Ausführung derselben wird der Ozonhaltige Sauerstoff in einer Glaskugel von bekanntem Volumen über Wasser aufgefangen, in welche sodann eine neutrale Jodkaliumlösung eingepresst wird. Nachdem der Reaktion $^1/_2$ Stunde Zeit gelassen wird, bis die zuerst auftretende Nebelbildung verschwunden ist, wird das ausgeschiedene Jod nach vorhergehendem Ansäuern mit 0,1 n. Natriumthiosulfat titriert.

Die Berechnung gestaltet sich nach Treadwell[6]) wie folgt: Ist der Inhalt der Kugel V ccm, das durch Titration gefundene Ozon

1) Phil. Transactions **162**, 435 (1873).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 223 (1903).

3) Ber. **34**, 1184 (1901).

4) Treadwell, Analytische Chemie, 2. Bd., 3. Aufl., 497 (1905); Vergleichsanalysen bei Treadwell und Anneler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 88 (1906).

5) Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 103 (1900).

6) l. c. 497.

p g, Temperatur t^0 C., Barometerstand b, Wassertension w, so ist Sauerstoff vorhanden:

$$V_0 = \frac{V(b - w) \cdot 273}{760(273 + t)}.$$

Derselbe wiegt:

$$\frac{32\, V_0}{22391}\ \text{g}.$$

Sauerstoff und Ozon ist vorhanden:

$$\frac{32\, V_0}{22391} + \frac{p}{3}.$$

Aus diesen Daten berechnet sich der Prozentgehalt des Gemisches an Ozon x zu

$$x = \frac{6717300\, p}{96\, V_0 + 22391\, p}.$$

Bei der Versuchsanordnung (Fig. 146) musste in erster Linie auf die Einhaltung einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit bei den

Fig. 146.

vergleichenden Versuchen Rücksicht genommen werden, da Aenderungen derselben die Ozonausbeute verschieben.

Der Sauerstoff, welcher bei den in dieser Mitteilung angeführten Versuchen der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt war, wurde einer Bombe entnommen und enthielt 96,4 $^0/_0$ O neben 3,6 $^0/_0$ N. Er wurde in einem Gasometer (*1*) über Glycerin aufbewahrt. Der Gasometer, welcher etwa 5 Liter fasste, ist eine vergrösserte Hempel-Pipette. Er besass einen Dreiweghahn, der die Füllung des Gasometers gestattete, ohne seine Verbindung mit der übrigen Apparatur zu lösen. (*2*) ist eine Schwefelsäurewaschflasche, (*3*) ein Schraubenregulator, (*4*) ein Manometer, (*5*) der Ozonisator. Die Verbindung der einzelnen Teile erfolgte mittels beweglicher Quecksilberverschlüsse. Der Ozonisator stand mittels Tellerschliffs mit der Kugel (*6*) in Verbindung, die vor Beginn des Versuches mit Wasser gefüllt wurde und, nachdem der Gasstrom etwa $^1/_4$ Stunde der Entladung ausgesetzt war, angeschaltet wurde. Ursprünglich wurde die Geschwindigkeit des abfliessenden Wassers mit Hilfe eines Schraubenquetschhahnes reguliert. Doch zeigte sich bald, dass Differenzen in den so ermittelten Ozonwerten auftraten, deren Ursache in dem ungleichen Druck zu suchen war, welcher durch das oben beschriebene Abfliessen des Wassers eintrat. Es erschien deshalb notwendig, durch regelmässiges Abfliessen des Wassers aus der Kugel für einen konstanten Druck im Ozonisator zu sorgen.

Da hinter dem letzteren keine Apparate aus durch Ozon angreifbare Stoffe angebracht werden durften, wurde die Einhaltung des Atmosphärendruckes mit Hilfe des Regulators (7) durchgeführt. Dieser besteht aus einem kleinen, aus Weissblech gefertigten Gasometer G, der am Deckel der inneren Glocke ein Kegelventil K trägt, das durch Führung einer Schraube mehr oder weniger geöffnet werden kann. Der Schraubenkopf besitzt eine Teilung, so dass die jeweilige Stellung an dieser und einem daneben feststehenden Stift abgelesen werden kann. Dadurch kann die mit Luft gefüllte Gasglocke mit beliebiger Geschwindigkeit gesenkt werden. Die Gasglocke trägt eine Stange S, diese ein Glasrohr g, welches mit dem Wasser der Kugel (*6*) mittels eines Schlauches kommuniziert, so dass das Wasser aus der das Ozon aufnehmenden Kugel entsprechend der Fallgeschwindigkeit der Gasglocke stetig abfloss. Die Fallgeschwindigkeit wurde derart bemessen, dass im Innern der Apparatur Atmosphärendruck herrschte. Die geringen Abweichungen von demselben liessen sich bei einigermassen vorsichtigem Arbeiten ganz vermeiden.

Um auch Versuche bei Abschluss von Licht vorzunehmen, befand sich der Ozonisator in einem lichtdichten Kasten, dessen vordere Wand abnehmbar war, so dass bei derselben Anordnung auch Bestrahlungsversuche durchgeführt werden konnten.

Die Belegungen des Ozonisators, dessen Form aus Fig. 146 ersichtlich ist, wurden durch Wasser gebildet. Im Innenrohr befand sich mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, in das eine Kupferspirale eintauchte. Das Aussenrohr war mit Kupferdraht umwickelt. Fliessendes Wasser, das durch einen an das äussere Rohr angelegten und mit Löchern versehenen Ring der Belegung zugeführt wurde, berieselte das Aussenrohr gleichmässig. Das Wasser floss durch einen unterhalb des Ozonisators aufgestellten Trichter ab.

Der Ozonisator wurde durch hochgespannten Wechselstrom gespeist, der einem mit einem Wehnelt-Unterbrecher betriebenen Induktor von 40 cm Funkenlänge entnommen wurde. Zwischen Ozonisator und Induktor wurden noch zwei Leydner Flaschen und eine Funkenstrecke

eingeschaltet. Zu der letzteren parallel geschaltet lag der Ozonisator.

Ergebnisse.

Die mit Hilfe dieser Versuchsanordnung bei gleichen Bedingungen gefundenen Ozonwerte zeigten eine sehr gute Uebereinstimmung, wie aus der nachfolgenden Tabelle 1 zu ersehen ist. Die Entladung wurde bei Abschluss von Licht durchgeführt.

Die Primärstromstärke ist in Spalte 2 verzeichnet. Ferner sind die für die Berechnung des Ozongehaltes nach voriger Seite notwendigen Daten angegeben. Das Volumen der Kugel betrug 408,5 ccm, die Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten, die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff den Ozonisator passierte, daher 0,817 Liter pro Stunde.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Strom-stärke	t^0 C.	b	0,1 n. Thio-sulfat	Ozon g	Ozon %
1	2,4	16,1	736,5	16,1	0,038 64	7,21
2	2,4	16,6	737,0	16,2	0,038 88	7,25
3	2,4	16,3	748,5	16,3	0,039 12	7,17
4	2,5	19,7	753,0	16,1	0,038 64	7,15
5	2,5	16,4	742,5	15,75	0,037 80	6,99
6	2,5	16,5	742,5	15,95	0,038 28	7,08
					Im Mittel	7,13

Es wurde nun an den Vergleich zweier Ozonisatoren geschritten, von denen der eine aus Thüringer Geräteglas, der andere aus Quarzglas gefertigt war und von denen der erstere nach den Dimensionen des letzteren gearbeitet wurde. Die Dimensionen[1]) waren:

Länge des Entladungsraumes . 10,5 cm,
Weite des Innenrohres . . . 2,7 „
Innere Entfernung der Belegungen 4 bis 5 mm,
Dicke des Glases . . . . etwa 1 mm.

Auch diese Versuche wurden bei Abschluss von Licht durchgeführt und ergaben die folgenden Werte:

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Strom-stärke	t^0 C.	b	0,1 n. Thio-sulfat	Ozon g	Ozon %
a) Glasgefäss. Volumen der Kugel: 270,08 ccm.						
7	2,5±0,2	19,3	754,5	6,8	0,016 32	4,59
8	2,5	19,3	754,5	6,85	0,016 44	4,62
					Im Mittel	4,60
b) Quarzgefäss. Volumen der Kugel: 408,50 ccm.						
9	2,4	16,8	748,5	5,1	0,012 24	2,29
10	2,4	16,95	748,5	5,0	0,012 00	2,24
11	2,4	16,2	749,0	5,1	0,012 24	2,28
					Im Mittel	2,27

Der Unterschied in der Ausbeute ist auffällig gross. Die Abnahme beträgt 50,76 %.

1) Eine Abbildung der hier verwendeten Ozonisatoren ist in Z. f. Elektroch. **12**, 395 (1906).

Es lag nahe, zu ermitteln, ob das in Bezug auf Ultraviolettdurchlässigkeit zwischen dem Glas und Quarz stehende Uviolglas eine dieser Durchlässigkeit entsprechende Ozonverminderung hervorruft.

Von einem solchen Versuch musste einstweilen abgesehen werden, da die Dimensionen des aus Schottschem Uviolglas gefertigten Ozonisators andere waren als jene der beiden vorher beschriebenen Elektrisatoren. Doch liess sich die Frage auf einem anderen Wege beantworten. Das verschiedene Verhalten von Glas und Quarz liess die Annahme zu, dass die Abnahme der Ausbeute in Quarz der Wirkung desozonisiernder Strahlen zuzuschreiben ist, deren Sitz an der äusseren Belegung des Elektrisators zu suchen ist und die unter dieser Annahme von Quarz weit mehr als von Glas durchgelassen werden Solche desozonisierende Strahlen werden aber auch, wie sich zeigte, von einem in Quarz eingeschlossenen Quecksilberlichtbogen ausgesandt, während die demselben eigentümlichen ozonisierenden Strahlen beim Austritt in die Luft durch Ozonbildung zum grössten Teil aufgebraucht werden[1]).

Es zeigte sich dann tatsächlich, dass durch Bestrahlen des Elektrisators die Ausbeute an Ozon entsprechend der Ultraviolettdurchlässigkeit des Materiales wesentlich herabgedrückt wird.

Als Lichtquelle wurde eine birnenförmige Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus benutzt und bei allen Versuchen vor dem Ozonisator so aufgestellt, dass die Entfernung des Lichtbogens von der äusseren Belegung des Elektrisators 3 cm betrug. Eine Erwärmung des letzteren und eine hierdurch hervorgerufene Verminderung der Ozonausbeute konnte nicht erfolgen, da die äussere Belegung des Ozonisators durch fliessendes Wasser stark gekühlt wurde. Immerhin war es notwendig, zu sehen, ob bei alleiniger Bestrahlung des Elektrisators die Bildung analytisch nachweisbarer Mengen von Ozon stattfand. Im Glaselektrisator konnte hierbei überhaupt kein Ozon, im Quarzelektrisator nur minimale Mengen von Ozon nachgewiesen werden.

Der Einfluss der Belichtung bei den aus verschiedenem Material erzeugten Ozonisatoren auf die Ozonausbeute ist aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich.

I. Glaselektrisator.

Die bei Abschluss von Licht durchgeführte Entladung ergab die in Tabelle 1 (vorige Spalte) angeführten Werte. Im Mittel 7,13 % Ozon.

Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit dem Quecksilberbogenlicht wurde gefunden:

1) Die Zerstörung des Ozons beim weiteren Brennen der Lampe ist eine durch die Temperatur bedingte sekundäre Erscheinung.

Tabelle 3.

Volumen der Kugel: 408,5 ccm.

Versuch Nr.	Stromstärke	t^0 C.	b	0,1 n. Thiosulfat	Ozon g	Ozon %
12	2,4	16,1	742,5	15,2	0,036 55	6,76
13	2,4	16,3	743,0	14,95	0,035 88	6,64
14	2,5	16,4	743,0	15,1	0,036 24	6,71
15	2,5	20,1	756,0	15,1	0,036 24	6,71
					Im Mittel	6,70

Die Abnahme beträgt 6,16 %.

II. Uviolelektrisator[1]).

Die Dimensionen desselben sind:

Länge des Entladungsraumes. . . . 10,0 cm,
Weite des Innenrohres . . . . . 2,9 „
Innere Entfernung der Belegungen etwa 2 mm,
Dicke des Glases . . . . . etwa 2 „

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Stromstärke	t^0 C.	b	0,1 n. Thiosulfat	Ozon g	Ozon %
		a) bei Abschluss von Licht.				
16	2,4	14,2	742,0	12,00	0,028 80	5,31
17	2,4	14,4	741,5	11,95	0,028 68	5,30
18	2,6	19,9	748,5	12,03	0,028 87	5,42
19	2,5	19,7	756,0	12,00	0,028 80	5,34
					Im Mittel	5,34
		b) bei Belichtung.				
20	2,4	16,1	743	9,1	0,021 84	4,07
21	2,4	14,4	743	9,2	0,022 08	4,08
22	2,4	18,1	754	9,3	0,022 32	4,14
					Im Mittel	4,10

Die Abnahme beträgt hier 23,22 %.

1) Das zur Anfertigung dieses Elektrisators erforderliche Uviolglas wurde mir von den Glaswerken Schott & Gen. in Jena, freundlichst überlassen.

III. Quarzelektrisator.

Bei Abschluss von Licht wurden **2,27 %** Ozon erhalten (vergl. Tabelle 2 b, S. 411).

Bei gleichzeitiger Belichtung sank die Ausbeute um 44,49 %.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Stromstärke	t^0 C.	b	0,1 n. Thiosulfat	Ozon g	Ozon %
23	2,5	16,9	748	2,95	0,006 08	1,14
24	2,5	16,8	750	3,00	0,007 25	1,39
					Im Mittel	1,26

Aus den hier angeführten Versuchen ergibt sich, dass die Belichtung des Ozonisators die Ausbeute entsprechend der zunehmenden Ultraviolettdurchlässigkeit des Gefässmateriales vermindert.

Die erst angeführten Versuche, bei denen im Quarzelektrisator weitaus geringere Ausbeuten erzielt wurden, als im Glaselektrisator, lassen in Verknüpfung mit den zuletzt angeführten Versuchen den Schluss zu, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Ozonausbeute in dem Maasse abnimmt, als die Ultraviolettdurchlässigkeit des Gefässmateriales steigt.

Inwieweit der Stickstoffgehalt des Sauerstoffes bei den hier angeführten Versuchen eine Rolle spielt, wurde bisher nicht entschieden. Doch lassen einige in dieser Hinsicht ausgeführte Versuche einen solchen Einfluss erkennen.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

(Eingegangen: 20. Mai.)

ZERLEGUNG VON FORMALDEHYD DURCH STILLE ELEKTRISCHE ENTLADUNG.

Von *F. Russ.*

Die von W. Löb (Z. f. Elektroch., Heft 15, S. 291 u. 301) erwähnte Umkehrbarkeit des Prozesses

$$CO + H_2 \rightleftarrows CH_2O$$

in Gegenwart von Wasser durch stille elektrische Entladung konnte ich bei trockenem Aldehyd auf einfache Art nachweisen.

Wie schon Löb angibt, setzt die geringe Dampftension des Formaldehyds dem Nachweis der Umkehrbarkeit dieser Reaktion bei Zimmertemperatur Schwierigkeiten entgegen. Es empfahl sich daher, um Nebenreaktionen, die durch die Gegenwart des Wassers bedingt sind, zu vermeiden, den Prozess bei einer solchen erhöhten Temperatur zu leiten, bei welcher trockenes Formaldehydgas ohne weitere Beimengungen bestehen konnte. Zu dem Zweck wurde Trioxymethylen im Elektrisator auf 150° C. erhitzt, bis fast alle Luft aus demselben verdrängt war. Bei dieser Temperatur tritt eine vollständige Vergasung ein. Eine Zersetzung des Aldehyds durch Wärme allein ist bei 150° C. noch nicht nachweisbar.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 147 schematisch gezeichnet. *E* ist ein in einem Oelbad befindlicher Glaselektrisator, der mittels Tellerschliffs mit einer Glaskugel *K* verbunden wird, die oben einen einfachen, unten einen Dreiweghahn besitzt. *N* ist eine Niveaukugel, die mittels Schlauchs mit *K* verbunden ist.

Das Oelbad wurde auf 150° C. gehalten. Nachdem im Elektrisator sämtliche Luft verdrängt war, wurde derselbe mit der mit Wasser

gefüllten Kugel verbunden. Es gelang dann nicht, durch Senken der Niveaukugel Gas nach K einzusaugen, selbst wenn zur Vergrösserung der Saugwirkung mit wenig Wasser überschichtetes Quecksilber zur Füllung der Kugeln genommen wurde. Somit hat noch keine Zerlegung des Aldehyds stattgefunden.

Wurde aber der Aldehyd der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, so gelang es, Gas in die Kugel K einzusaugen. Dasselbe wurde der Analyse unterworfen. Zu dem Zweck wurde es in eine Hempel-Bürette gedrückt und das Kohlenoxyd bestimmt.

Versuch 1: 63,2 ccm Gas gaben 30 ccm CO,
33,2 ccm Rest.
" 2: 23,5 ccm Gas gaben 11,7 ccm CO,
11,8 ccm Rest.

In einem weiteren Versuch suchte ich das Verhältnis von unzersetztem Aldehyd bei den herrschenden Versuchsbedingungen zu bestimmen. Zu dem Zweck waren zwischen Elektrisator und der Kugel K zwei kleine mit Wasser gefüllte Absorptionsgefässe eingeschaltet, die den unzersetzten Aldehyd aufzunehmen hatten. Sie standen, um vollständige Absorption zu erzielen, in einer Kältemischung. Das zersetzte Gas, das auf dem Wege durch die Absorptionsgefässe die in denselben enthaltene Luft mitnahm, wurde in K eingesogen und dann der Gasanalyse zugeführt. Der gelöste Aldehyd wurde jodometrisch ermittelt. Es wurden 0,02852 g, entsprechend 23,1 ccm Aldehyd von 20° und 752 mm (Versuchsdaten) gefunden. Gleichzeitig bildeten sich 54,2 ccm Gas, welche bestanden aus:

5,3 ccm $O + CO_2$,
13,5 " CO,
13,5 " H (berechnet),
21,9 " N "

Fig. 147.

Demnach wurden von 36,6 Volumteilen Aldehyd 13,5 Volumteile oder 36,9% zersetzt.

Durch diese Versuche ist die Umkehrbarkeit des Prozesses

$$CO + H_2 \rightleftarrows CH_2O$$

durch stille elektrische Entladung bei 150° C. bewiesen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Umkehrung auch bei niederen Temperaturen eintritt, wie dies bei feuchtem Aldehyd von Löb gezeigt wurde.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

(Eingegangen: 20. Mai.)

DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT IN SILIKATSCHMELZEN.

Von *C. Doelter*.

Ich teilte die Silikate in einer früheren Abhandlung[1]) in zwei Klassen ein, solche, welche im Schmelzfluss geringere Viskosität und schärferen Schmelzpunkt zeigen, und solche mit grosser Viskosität, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen; erstere sind einfach zusammengesetzte Silikate, z. B. $CaSiO_3$, Mg_2SiO_4, letztere komplexere, wie $NaAlSiO_4$, $Na_2AlSi_3O_8$, $K_2Al_2Si_4O_{12}$, und kann man diese im Schmelzflusse in Komponenten, z. B.

$$K_2SiO_3 + Al_2Si_3O_9,$$

gespalten denken (oder vielleicht auch in Aluminat + Silikat, was jedoch weniger wahrscheinlich ist); sie lassen sich als Doppelsilikate darstellen.

Diese beiden Klassen von Silikaten unterscheiden sich in vielfacher Hinsicht, wobei allerdings zu bemerken ist, dass sie untereinander durch Uebergänge verbunden sind. Die ersteren zeigen gegenüber jenen verschiedene Erscheinungen beim Schmelzen und Erstarren, insbesondere zeigen letztere einen unteren und einen oberen Schmelzpunkt, sehr geringe Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit, daher auch ihre Erstarrung sehr langsam vor sich geht; der Grad der Unterkühlung ist unter sonst gleichen Bedingungen bei ihnen viel grösser, sie neigen viel mehr zur Glasbildung als erstere. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesen viskosen Silikaten eine sehr geringe. Bei den erstgenannten sind Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit bedeutend grösser, das Gleichgewicht stellt sich viel rascher ein als bei ersteren.

Von grosser Wichtigkeit ist der Unterschied beider Klassen in Bezug auf Dissociation. Auch die wenig viskosen, einfachen Silikate können zwar dissociiert sein, vielleicht sind sie zum Teil auch in die einfachen Oxyde zerlegt,

[1]) Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. 1906, 115 (April-Heft).

abgesehen von dem Gehalt an freien Ionen; hierbei beobachtet man, dass die Leitfähigkeit bedeutend mit der Temperatur steigt (infolge der Abnahme der inneren Reibung). Jedenfalls stellt sich bei diesen Silikaten das Ionisationsgleichgewicht ziemlich rasch ein; schmilzt man solche Silikate, so ergeben sie beim Erstarren dieselben Silikate wieder (abgesehen von polymorphen Phasen). Im allgemeinen ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit eine bedeutend grössere als bei den letztgenannten, die Gleichgewichte stellen sich rascher ein.

Bei der anderen Klasse der Silikate tritt unzweifelhaft thermolytische Dissociation ein. Es sind Körper, die ein binäres System repräsentieren. Im Schmelzfluss zerfallen sie in ihre Komponenten, und bei ansteigender Temperatur steigert sich der Zerfall, diese Silikate zeigen, je nachdem sie mehr oder weniger rasch erhitzt werden, verschiedenen Schmelzpunkt und bei langem Verharren im viskosen Zustande scheiden sich häufig auch andere Körper als die ursprünglichen ab.

Messungen lagen bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit und Lösungsgeschwindigkeit vor, sie zeigen, dass bei sonst gleichen Verhältnissen die Geschwindigkeiten der erstgenannten Silikate bis 200 mal so gross sind wie die anderen (bei Albit und Orthoklas aber kann die Bildungsgeschwindigkeit als unendlich klein betrachtet werden im Verhältnisse zu jener der erstgenannten). Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Augit beträgt etwa 0,1 mm pro Minute im Maximum.

Ein sehr gutes Beispiel für den Zerfall im Schmelzflusse ist der Granat $Ca_3 Al_2 Si_3 O_{12}$, er wandelt sich in $Ca_2 Si O_4 + Ca Al_2 Si_2 O_8$ um, welche beide Silikate auskristallisieren und trotz Impfung mit Granat erhält man nicht diesen; doch ist der Zerfall noch ein viel weitgehender, da man manchmal auch beim Schmelzen des Granat), je nach der Art der Erstarrung und je nachdem man höher oder weniger hoch erhitzt noch andere Silikate, z. B. $Ca Si O_3$ erhalten kann, oft auch noch Glas.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass diese Silikate im Schmelzflusse stark zerfallen, und dass sich beim Erkalten das Gleichgewicht nur sehr langsam wieder einstellt[1]), daher häufige Glasbildung eintritt; viele derartige Silikate wie Albit ($Na Al Si_3 O_8$), Orthoklas ($K Al Si_3 O_8$) werden daher niemals aus ihrem Schmelzflusse kristallisieren, und um sie kristallisiert zu erhalten, muss man Körper wie Wolframsäure, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössern, hinzufügen; diese, wie auch Vanadinsäure, Molybdänsäure, wirken hier als Reaktionsbeschleuniger, und genügen oft kleine Mengen als Zusätze.

Die Glasbildung hängt also auch mit dem Zerfalle der betreffenden Silikate in solche zusammen, deren Kristallisationsgeschwindigkeit nahezu Null ist.

Von Wichtigkeit für die Ausscheidungsfolge ist nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Silikate. Man macht die Beobachtung, dass in vielen Fällen beim Zusammenschmelzen von zwei Silikaten die Schmelzpunktserniedrigung nur sehr gering ist, und dass die Mischungen einen Schmelzpunkt zeigen, der ungefähr mit dem der niedrigst schmelzenden Komponente zusammenfällt, es ist dies eine Folge der äusserst geringen Lösungsgeschwindigkeit im Schmelzflusse.

Ferner ist den Mineralogen schon längst die Tatsache bekannt, dass sich einfache Silikate zuerst abscheiden, komplexe Doppelsilikate später, und dass nicht wie bei Legierungen das Mengenverhältnis gegenüber der eutektischen Mischung bei der Ausscheidungsfolge maassgebend ist oder doch nur in geringem Maasse.

Der Grund dieses abnormen Verhaltens liegt, wie ich bereits vor einigen Jahren betonte, zum grössten Teil in dem Dissociationszerfall und der geringen Reaktionsgeschwindigkeit. Die komplexeren Silikate, bei denen der thermolytische Zerfall ein weitgehender ist und bei denen sich das Ionisationsgleichgewicht sehr langsam einstellt, scheiden sich nach jenen Silikaten aus, die wenig viskos sind und bei denen sich das Gleichgewicht rascher einstellt und die keinen oder nur geringen thermolytischen Zerfall zeigen.

Die Verhältnisse der Silikate werden also durch die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit, Schmelz-, Kristallisationsgeschwindigkeit, Lösungsgeschwindigkeit, Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht in der dissociierten Schmelze einstellt und spezielle Reaktionsgeschwindigkeit zweier aufeinander wirkender Stoffe beherrscht. In den wenig viskosen Silikaten ist diese bedeutend grösser als in den stark viskosen, und daher ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Viskosität.

(Eingegangen: 21. Mai.)

1) Vergl. Bakhuis Roozeboom und Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, Bd. 53, 501.

ÜBER GASKETTEN BEI HOHEN TEMPERATUREN[1].

Von *F. Haber*.

Im September des Vorjahres habe ich in der Z. f. Elektroch. gemeinsam mit Herrn A. Moser Versuche mitgeteilt, die Reaktionsenergie des Umsatzes

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2$$

beim Siedepunkt des Schwefels und des Schwefelphosphors durch Messung der elektromotorischen Kraft zu bestimmen. Die Theorie liefert für diese Kraft die Ausdrücke

$$E_{(440^0\,C.)} = 1{,}139 - 0{,}0707 \log^{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

$$E_{(518^0\,C.)} = 1{,}104 - 0{,}078 \log^{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}.$$

Beide Ausdrücke wurden durch das Experiment bestätigt gefunden. Der Elektrolyt bestand aus gewöhnlichem Thüringer Glas, die Elektroden aus Platin. Es begegnete uns damals auch die Beobachtung, dass mit derselben Anordnung Wasserstoff und Sauerstoff Kräfte gegeneinander zeigten, welche die Vermutung begründeten, dass sich eine Knallgaskette bei hoher Temperatur würde herstellen lassen. Weitere Versuche, die ich mit Herrn Fleischmann vorgenommen habe, bestätigten diese Vermutung.

Die Versuchsanordnung, die wir zunächst wählten, bestand in einem Glasplättchen, welches auf beiden Seiten mit Edelmetall dünn bedeckt und in einem Glasrohr so festgeschmolzen war, dass es dasselbe in völlig getrennte Hälften schied. Die Belegungen des Plättchens wurden durch zwei Bürsten aus demselben Metall mit einer Kompensationsanordnung in Verbindung gebracht, durch welche die Kräfte gemessen wurden. Wir beobachteten:

1. Die Werte der Konzentrationsketten
   H_2 rein $\longleftrightarrow$ H_2 verdünnt mit N_2
   O_2 „ $\longleftrightarrow$ O_2 „ „ N_2
2. Die Werte der Kette
   H_2 rein oder verdünnt $\longleftrightarrow$ O_2 rein oder verd.
3. Den Einfluss grösseren oder geringeren Wasserdampfgehaltes auf die Kraft der aus Wasserstoff und Sauerstoff hergestellten Kombination.

Als Elektrodenmaterial wurde Gold oder Platin verwandt. Auch kamen verschiedene Glasqualitäten zur Anwendung. Das untersuchte Temperaturgebiet reichte von 330 bis 570 ^{0} C.

Als Beispiel für die mit beiden Konzentrationsketten erreichten Ergebnisse seien folgende Zahlen angeführt:

Kette	Temp. in Grad C.	Volt gef.	Volt ber.	Elektroden-material
H_2 100 % — H_2 4,4 %	470	0,093	0,099	*Pt*
H_2 100 % — H_2 4,15 %	472	0,101	0,101	*Au*
H_2 100 % — H_2 2,1 %	560	0,136	0,138	*Pt*
H_2 100 % — H_2 4,15 %	570	0,115	0,116	*Au*
O_2 94 % — O_2 1,81 %	460	0,059	0,062	*Pt*
O_2 94 % — O_2 1,81 %	475	0,058	0,063	*Au*
O_2 94 % — O_2 1,9 %	560	0,069	0,069	*Pt*
O_2 94 % — O_2 1,81 %	575	0,075	0,072	*Au*

Was die Kräfte der Kette:

$$O_2 - \begin{cases} H_2 \\ H_2O \end{cases}$$

anlangt, so wurde diese aus den Beobachtungen von Nernst und Wartenberg über die Dissociation von Wasserdampf und Kohlensäure thermodynamisch berechnet. Je nach der Bewertung der Zahlen, von denen man bei der Rechnung ausgeht, erhält man kleine Unterschiede in den Kräften, die sich für die verschiedenen Temperaturen ergeben. Doch beträgt die Unsicherheit zwischen 1100 ^{0} C. und Zimmertemperatur in keinem Falle mehr als $\mp$ 6 Millivolt.

Folgende kleine Tabelle enthält einige beobachtete und berechnete Werte. In derselben sind vorn die Wasserdampftensionen angeführt, welche den Gasen einverleibt wurden. Die Gasströme besassen atmosphärischen Druck, der Wasserstoff war von anderen Gasen bis auf Spuren frei, der Sauerstoff enthielt als Verunreinigung 6 % N_2.

Dampftension in Millimetern	Kraft berechnet in Volt	Kraft gefunden in Volt	Temperatur in Grad	Elektroden-Material
20,3	1,181	1,167	340	*Pt*
19,7	1,171	1,164	460	*Pt*
21,0	1,168	1,165	475	*Au*
19,1	1,159	1,143	560	*Pt*
22,2	1,152	1,152	575	*Au*

Was den Einfluss der Wasserdampftension anlangt, so wurde er derart geprüft, dass der Wasserstoff vor dem Eintritt in den Apparat durch H_2SO_4 von bestimmtem Gehalt und Temperatur gemessen wurde. Es ergab sich in Uebereinstimmung mit der Theorie, dass die Kraft regelmässig mit der Trocknung stieg. Auf der anderen Seite wurde durch Benutzung warmen Wassers von hoher Tension als Waschflüssigkeit ein hoher Wasserdampfgehalt im Gase erreicht. Dabei fiel die Kraft der Knallgaskette auch hier wiederum in qualitativer Uebereinstimmung mit der Theorie. Quantitativ waren

[1] Diese Notiz war zum Vortrag bei der Dresdner Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft bestimmt, gelangte aber der knappen Zeit wegen nicht mehr zur Mitteilung. Ausführlicherer Bericht folgt an anderer Stelle.

die mehrere hundertstel Volt betragenden Aenderungen nur etwa halb so gross als die thermodynamisch berechneten. Die Ursachen der Abweichungen suche ich darin, dass es schwierig ist, die Wasserstofftension unmittelbar an dem als Elektrolyt dienenden Glasplättchen mit der von mir gewählten Anordnung sehr weit hinabzudrücken oder sehr hoch zu heben. Ich glaube deshalb, dass auf die quantitativ unvollkommene Uebereinstimmung mit der Theorie in diesem Punkt kein Gewicht zu legen ist

Die Versuche wurden mit Porzellan als Elektrolyten fortgesetzt, indem gewöhnliche, auf beiden Seiten glasierte und platinierte Porzellanrohre verwendet wurden. Das Hineinschlüpfen des Platinbelages in die Glasur, welches bei hoher Temperatur eintritt, bedingt eine Störung, da sich die Beladungen mit dem Fortgange dieser Veränderung immer langsamer herstellen.

Die Versuche mit Porzellan als Elektrolyten sind deshalb noch nicht zum Abschlusse gebracht. Vorläufige Ergebnisse derselben bringt folgende kleine Tabelle für die Konzentrationsketten.

Kette	Temp. in Grad C.	Volt gef.	Volt ber.
H_2 100 % — H_2 1,05 %	805	0,207	0,210
H_2 100 % — H_2 11,4 %	1105	0,127	0,127
O_2 93 % — O_2 1,2 %	785	0,101	0,099

Für die Kraft der Kette

$$O_2 - \begin{pmatrix} H_2 \\ H_2O \end{pmatrix}$$

fanden sich folgende Ergebnisse, die vielleicht noch etwas zu klein sind:

Dampftension in Millimetern	Kraft ber.	Kraft gef.	Temp. in Grad C.
19,1	1,127	1,090	800
17,4	1,042	0,994	1105

Der Einfluss der Trocknung kommt am Porzellan in derselben qualitativen Uebereinstimmung mit der Theorie wie am Glase zur Geltung.

Die mitgeteilten Beobachtungen zeigen eine Uebereinstimmung mit der Theorie, welche man bei der Groveschen Kette vermisst. Die Grovesche Gaskette müsste nach der thermodynamischen Berechnung

1,22 Volt

bei 25⁰ liefern, während sie nach Bose[1]) 80 Millivolt, nach Westhaver[2]) gar 160 Millivolt kleinere Werte ergibt. Sie hängt ausserdem vom Elektrodenmaterial ab[3]), und für ihre Sauerstoffelektrode ist die von der Theorie geforderte Abhängigkeit vom Druck bisher nicht nachweisbar gewesen[4]). Seit die Untersuchungen von Lothar Wöhler[5]) die Vermutung ziemlich gewiss gemacht haben, dass das Platinmohr der Sauerstoffelektrode zum erheblichen Teil aus einer Platin-Sauerstoffverbindung besteht, erscheint es ungemein naheliegend, dass die an der Sauerstoffelektrode der Groveschen Kette herrschende Kraft durch das System

$$Pt \mid Pt(OH)_x \mid OH'$$

mitbestimmt ist. Der Ersatz des *Pt* durch Iridium in der Groveschen Kette bringt, wie Westhaver zeigt, keinen besseren Anschluss an die Theorie hervor. Die Vorstellung, dass in der Groveschen Kette sich eine streng umkehrbare Wasserbildung vollzieht, deren Reaktionsenergie durch die EMK der Kette ausgedrückt wird, dürfte danach nicht aufrecht zu erhalten sein. Dagegen erfüllen, soviel ich sehen kann, die hier beschriebenen Ketten diese theoretisch wichtige Aufgabe.

(Eingegangen: 22. Mai.)

1) Z. f. physik. Chem. **38**, 1 (1901).
2) Z. f. physik Chem. **51**, 65 (1905).
3) Lorenz, Z. f. Elektroch. **11**, 844 (1905).
4) Wulf, Z. f. physik. Chem. **48**, 87 (1904).
5) Berl. Ber. **36**, 3485 (1903).

BEMERKUNG ZU HERRN E. WEDEKINDS MITTEILUNG ÜBER: „DIE GESCHWINDIGKEIT DER AUTORACEMISATION VON OPTISCH AKTIVEN AMMONIUMSALZEN".

Von *Hans Goldschmidt*.

In der genannten Abhandlung[1]) hat Herr Wedekind gezeigt, dass Salze vom Typus $R_1 R_2 R_3 R_4 NJ$ sich in Chloroformlösung racemisieren, und dass im speziellen für die Racemisation des *l*-Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodids die Geschwindigkeitsgleichung für eine — praktisch einseitig verlaufende — Reaktion erster Ordnung gilt.

Da nun die Racemisierung einen Vorgang darstellt, dessen Gleichgewichtskonstante $K = 1$ ist, auf den mithin das Charakteristikum der einseitig verlaufenden Reaktion — nämlich extreme Verschiebung des Gleichgewichts — durchaus nicht zutrifft, so macht Herr Wedekind implicite die Annahme, dass der gemessene Vorgang in einer Spaltung des quaternären Salzes in tertiäres Amin und Alkyljodid besteht, welch letztere an sich natürlich optisch-inaktiv sind und auch bei ihrer Rückverwandlung aus

1) Z. f. Elektroch. **12**, Nr. 17, 330 (1906).

Symmetriegründen ein racemisches, also wiederum inaktives Gemisch ergeben. Es wird somit eine Dissociationsgeschwindigkeit bestimmt, und zwar durch ein Maass, für das nur die hinläufige, nicht aber die rückläufige Reaktion in Frage kommt. Denn $\frac{\alpha_t}{\alpha_0}$ — augenblickliche Drehung dividiert durch die ursprüngliche — ist nur der Anzahl der noch nicht gespaltenen Moleküle proportional.

Es könnte somit scheinen, als ob die Bedeutung der von Herrn Wedekind erhaltenen Resultate an dessen spezielle Annahmen über den Racemisierungsvorgang geknüpft sei und umgekehrt die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung diese Annahmen beweise. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass die Wedekindschen Ausführungen von den genannten Voraussetzungen unabhängig sind, und auch von einem wesentlich anderen Standpunkte betrachtet, ihre Geltung behalten.

Die allgemeine Gleichung für eine monomolekulare Reaktion: $\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k' \cdot x$ geht nach van't Hoff[1]) für den Racemisierungsvorgang in $\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - 2x)$ über, da ja $\frac{k}{k'} = K = 1$ ist. Es muss daher $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-2x} =$ konstant gefunden werden, nicht wie nach der Wedekindschen Anschauung $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$. Betrachtet man nun aber den Vorgang der Autoracemisation direkt, ohne Zwischenreaktion, so wird nunmehr auch der Ausdruck $\frac{\alpha_t}{\alpha_0}$ ein Maass für die Grösse $(a-2x)$, und nicht, wie früher, für $(a-x)$. Denn jedes Molekül, das in seine spiegelsymmetrische Konfiguration umklappt, vermindert die Drehung des Gemisches einmal durch sein Verschwinden und ein zweites Mal durch sein Auftreten in der entgegengesetzt gleich drehenden Modifikation. Es muss also unabhängig von der Betrachtungsweise der Reaktion — sofern diese nur monomolekular verläuft — $\frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_t} =$ konstant gefunden werden. Denn Maass und Gemessenes haben sich im selben Verhältnis geändert.

Es möge mir gestattet sein, hier noch einige kurze Bemerkungen über die thermodynamische Seite des Racemisierungsvorganges anzufügen. Hierbei soll vorläufig von der Anwesenheit racemischer Verbindungen abgesehen werden, was um so unbedenklicher geschehen kann, als nur Lösungen und flüssige Gemische betrachtet werden sollen, in denen Racemmolekeln meist nur in kleiner Konzentration vorhanden zu sein scheinen.

Van't Hoff hat gezeigt[1]), dass die Wärmetönung bei der Racemisierung Null sein muss. Denn allgemein ist $Q = RT^2 \cdot \frac{d \ln K}{dT}$, da aber hier für alle Temperaturen $K = 1$ ist, so fällt die rechte Seite dieser Gleichung weg. Für alle Vorgänge aber, die — beim Fehlen äusserer Arbeitsleistung — die Wärmetönung Null ergeben, nimmt der zweite Hauptsatz die Gestalt an: $A = T \frac{dA}{dT} = cT$; d. h. die maximale Arbeit, die der Vorgang leisten kann, ist der absoluten Temperatur proportional.

Die Konstante c können wir auf folgendem Wege[2]) ermitteln: Denken wir uns das Volum eines Liters erfüllt mit einer 1 n. Lösung der l-Komponente eines optisch-aktiven Stoffes, während ein zweites benachbartes, gleich grosses Volum eine gleichkonzentrierte Lösung der d-Komponente enthalte. Bringen wir nun mittels zweier, jeweils nur für einen der optischen Antipoden durchlässigen Stempel die beiden Lösungen isotherm und reversibel zur Vermischung, so erhalten wir 2 Liter an l- wie an d-Substanz halbnormaler Lösung, und die maximale, Arbeit die der Prozess leisten kann, wird

$$A = 2RT \ln 2.$$

Da wir vorhin sahen, dass die Racemisierungswärme $Q = 0$ ist, so können wir den Vorgang auch so leiten, dass wir den Inhalt jedes Volums für sich der Autoracemisation überlassen, wobei in beiden Gefässen Lösungen gleicher Zusammensetzung (0,5 n. an l- wie an d-Substanz) resultieren, die wir dann arbeitslos miteinander vermischen können. Der oben erhaltene Ausdruck ist also gleich der maximalen Arbeit, die bei der Racemisierung zweier Mol eines optisch-aktiven Körpers gewonnen werden kann.

Vorausgesetzt ist hierbei die Existenz von Membranen, welche verschiedene Durchlässigkeit für zwei optische Antipoden besitzen. Solche Membranen — mit deren experimenteller Realisierung ich augenblicklich beschäftigt bin — müssten natürlich, wie schon Byk[3]) betont hat, selbst optisch-aktiv sein und somit ein Analogon zu den optisch-aktiven Lösungsmitteln bilden, die ja ebenfalls eine Trennung racemischer Gemische ermöglichen. Vielleicht spielen solche halbdurchlässige Zellwände auch bei der Spal-

---

1) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie **2**, 2. Aufl., 124.

1) Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 33.

2) W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl., 103. Die oben angewandte Schlussweise ist eine Nachbildung des von Nernst gegebenen Beweises für die Lord Rayleighsche Formel. Siehe auch O. Wiedeburg: „Das Gibbssche Paradoxon", Wied. Ann. **53**, 684 (1894).

3) A. Byk, Z. f. phys. Chemie **45**, 467 (1903).

tung von inaktiven Gemischen durch Pilzkulturen eine gewisse Rolle.

Gehen wir nunmehr von den verdünnten Lösungen zur Betrachtung des Racemisierungsvorganges in flüssigen aktiven Körpern über, so können wir die hier obwaltenden Verhältnisse am besten durch Anwendung des Prinzipes der isothermen Destillation überschauen [1]). Gegeben sei je ein Mol links- wie rechts-Substanz, und der Dampfdruck über den beiden Komponenten betrage p_o. Destillieren wir nun diese zwei Mol isotherm und reversibel zum racemischen Gemisch hinüber, über welchem der Dampfdruck jeder Komponente p betrage, so erhalten wir

$$(1) \qquad A_1 = 2\,RT \ln \frac{p_o}{p}.$$

Leiten wir jedoch anderseits den Vorgang so, das wir die zwei Mol unter dem Druck p_o verdampfen, den Dampf der beiden Komponenten dann (wie vorhin ihre Lösungen) isotherm und reversibel mischen und schliesslich diese Mischung unter dem Druck p zur Racemflüssigkeit kondensieren, so erhalten wir die Arbeit

$$(2) \qquad A_2 = 2\,RT \ln 2 + 2\,RT \ln \frac{{}^1\!/_2 p_o}{p}.$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$(3) \qquad 2\,RT \ln \frac{p_o}{p} = 2\,RT \ln 2 + 2\,RT \ln \frac{{}^1\!/_2 p_o}{p},$$

welche Gleichung nur erfüllt ist, wenn $\frac{p_o}{p} = 2$, also $A = 2\,RT \ln 2$ wird.

Wir sehen somit, dass die Autoracemisation einen Vorgang darstellt, der zwar in einer intramolekularen Umlagerung besteht, dessen Energieäquivalent aber in den ihn begleitenden Konzentrationsänderungen liegt, also wesentlich osmotischer Natur ist [2]). Die maximale Arbeit, die der Prozess leisten kann, ist bei konstanter Temperatur gleich gross für alle optisch-aktiven Körper und unabhängig davon, ob dieselben im gelösten oder im flüssigen Zustande vorliegen [1]).

Der Umstand, dass sich aus der Beziehung $p = {}^1\!/_2\, p_o$ der Dampfdruck jeder Komponente im racemischen Gemisch als die Hälfte der Tension im freien Zustande ergibt, weist darauf hin, dass Lösungen eines flüssigen aktiven Körpers in dessen optischen Antipoden „ideale" Gemische darstellen müssen. Zu dieser Anschanung führt auch die in unserem Fall gleich Null gefundene Mischungswärme, wie die Unmöglichkeit, durch physikalische Maassnahmen (Verdampfen, Ausfrieren) die prozentuelle Zusammensetzung eines racemischen Gemisches zu ändern.

Bei abweichendem Verhalten dürfte daher umgekehrt der Rückschluss auf das Vorhandensein racemischer Verbindungen nicht ganz unberechtigt sein [2]).

Breslau, Chemisches Institut.

(Eingegangen: 25. Mai.)

1) W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl., 116.

2) Unter Zugrundelegung der Reaktionsisotherme gestaltet sich die Berechnung der maximalen Arbeit bei der Racemisation eines Mols optisch-aktiver Substanz wie folgt: Haben sich x Mole umgesetzt, so ist das augenblickliche Mischungsverhältnis $\frac{1-x}{x}$, und die gesamte Arbeit bis zur Erreichung des Gleichgewichts, also bei Umsatz von $^1\!/_2$ Mol, berechnet sich zu

$$A = RT \int_0^{1/2} \left(\ln K + \ln \frac{1-x}{x} \right) dx.$$

Da $K = 0$, so wird

$$A = RT \Big[1 - x - (1-x) \ln (1-x) - x \ln x + x \Big]_0^{1/2} = RT \ln 2.$$

Herr Dr. E. Abel-Wien hat mich liebenswürdigerweise hierauf aufmerksam gemacht.

1) Racemische Verbindungen natürlich ausgeschlossen.

2) Es möge hier ganz besonders an eine Arbeit von A. Ladenburg (Ber. **28**, 1991 [1895]) erinnert sein, welcher als erster aus dem Auftreten von Wärmetönungen beim Vermischen von d- und l-Coniin auf die Existenz einer racemischen Verbindung im flüssigen Zustande geschlossen hat; vergl. auch Abegg, Valenztheorie, Z. anorg. Chemie **39**, 353 (1904); Zawidski, Z. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

American Electrician 17 (Dez. 05), 611—612. Alfred Gradenwitz. A Novel Storage Battery. Besprechnung des von Rothmund beschriebenen PbO_2-Zn-Elementes.

El. World 46 (23. 12. 05), 1059. Electrolysis of Gas Pipes. In einer Gasröhre, die mit einer schlecht verbundenen Strassenbahnschiene verbunden war, hat Th. Burker Potentialgefälle von 25 Volt gemessen. Die Röhre war in der Nähe der Kraftzentrale mit den Schienen kurz geschlossen, wodurch eine Zerstörung der Röhre vollkommen vermieden war. H. D.

Eng. and Min. Journ. 80 (15. 7. 05), 64. R. C. Canby. Electrostatic Concentration. Verf. hat einen elektrostatischen Erzscheider probiert, der sich bei Zinkerzen sehr bewährt hat. Ein 50 % Zink enthaltendes „Zinc middling" mit 3 % Cu wurde geschieden in ein Erz mit 53 % Zn und 0,7 % Cu, so dass 97 % des Zn sich in dem einen, 66 % des Cu in dem anderen Produkt angehäuft hatten. Die an Flussspat sehr reichen mexikanischen Zinkerze lassen sich ebenfalls sehr leicht scheiden. H. D.

ib. (5. 8. 05), 207. A. M. Henderson. Assaying Cyanide Solutions. Verf. schlägt Elektrolyse auf

einer *Pb*-Kathode zur Analyse der goldhaltigen Cyanidlösungen vor.

ib. (9. 9. 05), 457. The Betts Aluminium Process. U. S. Pat. Nr. 795886. Bekanntlich muss man die Tonerde vor der Benutzung zur elektrolytischen *Al*-Gewinnung chemisch reinigen. Betts vermeidet dies. Er reduziert das Roherz und erhält dadurch *Al* mit anderen Metallen (*Fe*, *Si*, *Ti* u. s. w.) verunreinigt; eventuell wird noch *Cu*, *Sn*, *Zn* u. s. w. zugesetzt. Das Produkt wird in geschmolzenem Zustande auf den Boden einer Elektrolysierzelle gebracht. Darüber befindet sich ein *Al* liefernder Elektrolyt, der leichter ist als dies Produkt, aber schwerer als reines *Al*, welches, obenauf schwimmend, als Kathode dient. Das Verfahren ist also ein einfaches Raffinationsverfahren. Auf die Weise soll *Al* aus Aluminiumsilicid, Aluminiumcarbid und anderen, keinen Sauerstoff enthaltenden Verbindungen ausgezogen werden können. H. D.

ib. (16. 9. 05), 505—506. Electrostatic Separation. Beschreibung und Abbildung zu dem U. S. Pat. Nr. 796011 und 796012 von P. W. Pickard.

ib. (28. 10. 05), 771—772. R. S. Hutton. Recent Advances in the Electro-Metallurgy of Iron and Steel. Auszug eines Vortrages vor der Soc. Chem. Ind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 6 [1905]).

ib. (16. 12. 05), 1106. Electrical Reduction of Vanadium. Beschreibung eines Prozesses von G. Gin. Es basiert auf der grossen Leitfähigkeit von Vanadiumoxyd und der Leichtigkeit, mit der sich durch Einwirkung von *F* in Gegenwart von Kohle das Vanadiumtrifluorid bildet. FeF_3 wird in geschmolzenem CaF_2 gelöst und mit einer Anode elektrolysiert, die aus dem V_2O_3 und Kohlenpulver besteht; die Kathode ist metallisches Eisen. Das anodische *F* greift das V_2O_3 an und das *O* geht an die Kohle. Nunmehr wird VF_3 elektrolysiert und *V* scheidet sich kathodisch ab. Durch Wahl anderer Kathodenmetalle statt *Fe* erhält man Vanadiumlegierungen. H. D.

Chemiker-Ztg. 29 (9. 12. 05), 1261—1264. O. N. Witt. Ueber die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes. Auszug aus dem bekannten, schon mehrfach erwähnten Vortrag.

Centralbl. f. Akk. 6 (15. 6. 05), 139—142. Georges Rosset. Schnellmethode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Bleiantimon; Legierungen für Akkumulatorengitter. Verf. erörtert die Mängel älterer Methoden und beschreibt zwei neue. Die erste beruht auf der einfachen Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Legierung. Verf. teilt eine Tabelle und die bis 25 % *Sb* vollkommen geradlinige Kurve der Funktion „Zusammensetzung/spezifisches Gewicht" mit. Die Kurve verläuft ziemlich steil. H. D.

ib. (1. 7. 05), 153—158. Derselbe. Dasselbe. Die zweite Methode beruht auf der Härtebestimmung der Legierung. Eine Stahlkugel wird durch einen messbaren Druck in die Legierung hineingedrückt, und Tiefe und Durchmesser der entstandenen Kugelkalotte gemessen. Verf. teilt die Kurve „Härte | Zusammensetzung" mit. Die Genauigkeit der Methoden berechnet Verf. zu 0,1 bis 0,6 %, sie wird um so grösser, je ärmer die Legierung an *Sb* ist. H. D.

ib. (15. 7. 05), 167—169. Julius Diamant. Ueber negative Bleischwammplatten. Der bekannte Kapazitätsschwund der *Pb*-Schwammplatten beruht auf einer Verstopfung der Poren an der Oberfläche. Nach Schoop ist es die galvanische Ablagerung von *Pb* in den Poren, und die Verstopfung soll von innen nach aussen fortschreiten. Verf. ist der Ansicht, dass die Verstopfung von aussen beginnt. Die bei der Ladung in den Poren entstehende sehr konzentrierte H_2SO_4 löst sehr viel mehr $PbSO_4$ auf, als in der Säure von gewöhnlicher Konzentration löslich ist. Kommt diese $PbSO_4$-reiche Lösung an die Oberfläche, wo sie verdünnt wird, so fällt das überschüssige $PbSO_4$ aus, und verstopft die Poren. Gegenmittel ist möglichst grosse Porosität der Platten und möglichst kleine Ladestromstärke. H. D.

ib. (1. 8. 05), 179—182. Georges Rosset. Die Aussichten auf einen Fortschritt des Traktionsakkumulators.

ib. (15. 8. 05), 191—195. Derselbe. Dasselbe.

ib. (1. 9. 05), 201—206. Derselbe. Dasselbe. Verf. stellt Rechnungen über die Faktoren an, die eine Gewichtsverminderung des Akkumulators herbeiführen können.

ib. (15. 9. 05), 215—219. M. U. Schoop. Ueber die Perforierung von Metalltaschen im Eisen-Nickel-Akkumulator.

ib. (1. 11. 05), 249. C. Rammelsberg. Zur Regeneration des Kupferoxydelementes. Man schützt gewöhnlich die Elemente durch eine Oelschicht gegen die CO_2 der Luft. Das ist aber für die Reorganisation des entladenen Elementes mittels heisser Luft sehr unbequem, auch ist sie unvollkommen wegen des an den Platten haftenden Oeles. Verf. schlägt vor, die Elemente luftdicht zu schliessen; der Elektrolyt wird erst durch Wasser in ein angeschlossenes Reservoir hinein verdrängt, dann das Wasser durch Sauerstoff. H. D.

ib. (15. 11. 05), 259—262. Georges Rosset. Ueber den Widerstand von Bleiantimon-Legierungen für Akkumulatorengitter. Verf. gibt eine Kurve über die Aenderung des Widerstandes mit dem Antimongehalt. Zu einer Gehaltsbestimmung (vergl. Rossets Arbeit auf voriger Spalte) wird sich die Messung wenig eignen, denn der Widerstand ändert sich nicht sehr stark, auch liegt bei 10 %, wo er gerade in Frage kommt, ein Maximum des Widerstandes. H. D.

ib. (1. 12. 05), 273—281. Georges Rosset. Die Kapazität auf das Kilogramm Platten- und Elektodengewicht.

Le Génie civil. 47 (20. 5. 05), 42—43. Francis Marre. Metallisation et galvanoplastie artistique des feuilles et des fleurs. Verf. beschreibt eingehend ein von Petit benutztes Verfahren zur Metallisierung von Pflanzen, Blättern und Blumen, sowie ein anderes von der Société des Cuivres d'Art ausgeführtes. Die holzigen Blätter (Epheu, Platane u. s. w.) sind leicht zu metallisieren, da sie die vorbereitenden Operationen ohne weiteres vertragen. Schwieriger liegt die Sache bei Kräutern und am schwierigsten bei empfindlichen Blumen, wie Iris und Wasserpflanzen (Aronstab, Wasserrose u. s. w.), die leicht welken. Diese werden erst in eine Gelatinelösung getaucht und dann in Formaldehyd; letzterer reagiert mit der hineindiffundierten Gelatine und bildet eine harte Masse, so dass die Blumenblätter eine holzige Beschaffenheit annehmen. Sie bedecken sich dabei mit einer wachsartigen Schicht, die erst durch Abwaschen mit einer Mischung von gleichen Teilen Chloroform, Aether und Alkohol entfernt werden muss. Oder man metallisiert sie direkt in einer Silberlösung, die mit NH_3 reduziert wird. Die Gegenstände werden nun dem Dampf eines Metallsalzes und reduzierenden Gasen ausgesetzt. Die Gegenstände werden dann in ein Kupferbad gebracht, das Gelatine enthält, und mit 4 bis 5 Amp/qdm Kathoden-Stromdichte verkupfert; dann werden sie gewaschen und der Ueberzug mit kleiner Stromdichte (0,02 bis 0,04 Amp/qcm) verstärkt. Verf. beschreibt noch einige Verfahren, die Metallüberzüge zu färben. H. D.

ib. 47 (2. 9. 05), 293—296. A. Boileau. Utilisation de l'azote atmosphérique, fabrication électrique des cyanures et des nitrates. Verf. bespricht die wirtschaftliche Bedeutung des Salpeters und die Darstellung von Cyanamid im elektrischen Ofen, und von Nitraten durch elektrische Entladungen. H. D.

Electrical Mag. 3 (25. 4. 05), 369—373. F. Mollwo Perkin. The Electrolytic Preparation and Production of Calcium, Strontium and Barium. Verf. beschreibt die Verfahren von Borchers und Stockem, dasjenige der A. E. G. und bespicht die Eigenschaften des metallischen Calciums. H. D.

Mon. scientif. (4) **19** (April 05), 241—277. Adolphe Minet. Le four électrique, son origine, ses transformations et ses applications. Verf. beginnt hier einen sehr eingehenden Artikel über elektrische Oefen. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Einteilung der Oefen, über Ursprung und Geschichtliches werden im ersten Kapitel die von 1808 bis 1886 beschriebenen Urtypen besprochen (Davy, Pépys, Napier u. a.), dann die Elektrolyse im Schmelzfluss, Oefen der verschiedenen Klassen, Bibliographie und Literaturangaben. Im zweiten Teil des genannten Kapitels wird die elektrolytische Darstellung von *Al*, *Mg*, *Li*, *Na*, *K*, *Ca*, *Sr*, *Ba* beschrieben. H. D.

ib. (Mai 05), 331—353. Derselbe. Dasselbe. Theoretischer Teil des Themas: Einheiten und physikalische Grössen, mechanische Einheiten, elektrische Einheiten (Maasssystem), Elektrische Schaltungen, Elektroden, EMK (hier kann sich Ref. nicht mit allen Einzelheiten einverstanden erklären). Dann entwickelt Verf. die Grundzüge der theoretischen Elektrochemie (Leitfähigkeit). H. D.

ib. (August 05), 589—601. Derselbe. Dasselbe. Fortsetzung der theoretischen Elektrochemie: Elektrochemisches Aequivalent, EMK (der oft in französischen Büchern auftretende grobe Fehler, dass die Nernstsche Formel wegen Fehlens des Faktors $T\frac{dE}{dT}$ für ungenau erklärt wird, findet sich auch hier wieder). H. D.

Rev. électr. 3 (15. 5. 05) 257—260. T. Pausert. Accumulateurs Schmidt. Beschreibung und Abbildung der von der Societé des Accumulateurs Schmidt in den Handel gebrachten Bleiakkumulatoren. Hauptsächlich handelt es sich um eine für Traktionszwecke bestimmte Form. H. D.

ib. (30. 5. 05), 289—294. Th. Pausert. Accumulateurs Sirius, de la Société pour le travail électrique des métaux. Beschreibung der Maschinen und Vorrichtungen für die Herstellung der Platten. H. D.

ib. (30. 10. 05), 236—250. Maurice Laneau. L'Electrochimie et l'Electrometallurgie à l'Exposition de Liège. Mit Abbildungen versehener ausführlicher Artikel.

L'Éclair. électr. 42 (11. 2. 05), 201—209. M. U. Schoop. Contribution à la théorie de l'accumulateur Jungner-Edison. Siehe Repertorium über Akkumulatoren oder Jahrb. d. Elektrochemie.

ib. 42 (25. 3. 05), 446—448. R. de Valbreuze. Sur les détecteurs d'ondes électolytiques. Verf. beschreibt die unseren Lesern bekannten Arbeiten von Dieckmann (Physik. Ztg.) und Rothmund und Lessing (Ann. Phys.), ferner Versuche von Ives (El. World. a. Eng. **24**, 1904). Letzterer schlägt den Namen Polariter für den elektrolytischen Wellendetektor vor. Seine Versuche haben ihn zu folgenden Schlüssen geführt: Die Anordnung ist nicht reversibel und ist nur wirksam, wenn der *Pt*-Faden Anode ist; die Anode muss aus einem Material sein, das gegenüber dem Elektrolyten inaktiv ist; der Detektor hat einen sehr hohen scheinbaren Widerstand, der übrigens eine Funktion der EMK des Empfängerstromkreises ist; die Empfindlichkeit hängt nur von der Oberfläche der Anode, nicht von ihrer Form ab; das gute Funktionieren des Detektors hängt nicht von der Stromstärke, sondern nur von der EMK ab, Erdableitung ist unnötig; er funktioniert auch mit heissem Elektrolyten, auch mit einem Elektrolyten mit negativem Temperaturkoëffizienten; der Detektor ist inaktiv, wenn die *Pt*-Anode mit Platinschwamm bedeckt ist, auch in feinster Verteilung (0,0001 mm). H. D.

ib. 42 (1. 4. 05), 501—506. Piles et Accumulateurs. Besprechung der neueren Akkumulatorenpatente von Porsche & Wedekind (U. S. Pat. Nr. 760561), Mercadier (U. S. Pat. Nr. 767906), Wood und Mc Mullan (U. S. Pat. Nr. 770140), Wood (U. S. Pat. Nr. 769975), Dodge (Engl. Pat. Nr. 13933), Apple (U. S. Pat. Nr. 772123), Fritchle (U. S. Pat. Nr. 768175), Sperry (U. S. Pat. Nr. 773686), Morgan (U. S. Pat. Nr. 773961), Vesta Storage Battery Co. (Engl. Pat. Nr. 8365), Berg (Engl. Pat. Nr. 16952).

ib., 506—509. Eléments galvaniques. Besprechung der Patente von Halsey (U. S. Pat. Nr. 736248, 737613, 737614, 747273, 743274), Gournay (Engl. Pat. Nr. 14066), Roger Lord (U. S. Pat. Nr. 762425), Fiedler und Girard (U. S. Pat. Nr. 18010 [?]), Roberts (U. S. Pat. Nr. 771498).

ib., 510—511. Piles thermoélectriques. Neuere Patente von Wightman (U. S. Pat. [?]), Lyons und Broadwell (U. S. P. Nr. 775187 und 775188).

ib. 43 (29. 12. 05), 121—125. M. U. Schoop und Ch. Liagre. Sur l'emploi des lessives alcalines dans l'accumulateur nickel-fer. Das Maximum der Leitfähigkeit hat die *NaOH*-Lösung bei 15%, die *KOH*-Lösung bei etwa 29% *KOH*. Bei *NaOH* steigt der spezifische Widerstand vom Minimum aus nach beiden Seiten gleich stark, für *KOH* steigt er bei höheren Konzentrationen als 29% bis zu 40% nur wenig; da *KOH* überhaupt leitfähiger ist als *NaOH*, ist trotz der grossen Kosten *KOH* für den alkalischen Akkumulator am meisten zu empfehlen, auch das weniger ausgeprägte Maximum bei *KOH* ist ein Vorteilt in Hinsicht auf die Konzentrationsänderungen bei der Stromentnahme, was Verff. im einzelnen auseinander setzen; deswegen nimmt man auch besser nicht 29 prozentiges, sondern 20 prozentiges *KOH*. Verff. sprechen noch über die Materialfrage und beschreiben Dichtemessungen. H. D.

Rev. gén. de Chim. pure et appl. 8 (25. 6. 05), 225—236. J. Sénéquier und J. de Baron. Les stérilisateurs Otto, applications pratiques de l'ozone au traitement de l'eau et de l'air. Abbildungen, Beschreibungen und Berechnungen.

L'Électricien 29 (13. 5. 05), 289—292. de Kermond. Les Accumulateurs Tribelhorn. Abbildungen und Beschreibungen einer Reihe von Formen, die die Société française des accumulateurs Tribelhorn in den Handel bringt. H. D.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Edgar Arthur Ashcroft-Weston (Cheshire, England). D. R.-P. Nr. 169293, Kl. 12l. Patentiert vom 10. 11. 03 ab, ausgegeben am 2. 4. 06. **Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzen unter Verwendung einer flüssigen Metallkathode (Natronlauge).** Erfinder benutzt magnetische Kraftlinien zur Bewegung der flüssigen Bleikathode bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz. In früheren derartigen Apparaten sind nach Ansicht des Erfinders die Kraftlinien nicht genügend ausgenutzt. Erfinder stellt die Magnetpole so, dass die Kraftlinien durch das Verbindungsrohr zwischen Elektrolysierzelle und Zersetzungszelle, durch das das Blei zirkulieren soll, verlaufen sollen. In Fig. 148 u. 149 sind A und F die beiden Gefässe, in denen sich der Elektrolyt B und G befindet, geschmolzenes $NaCl$ in A und $NaOH$-Lösung in F. C ist die Kohlenanode und J die Nickelkathode. Die als Zwischenelektrode dienende Pb-Na-Legierung zirkuliert durch die Verbindungsröhre H in der in Fig. 149 angegebenen Weise. Unter jeder Zelle steht ein Glockenmagnet EE' und KK'. Die gestrichelten Kurven in Fig. 148, links, sollen den Verlauf der Kraftlinien darstellen. In Fig. 150 u. 151 besteht der Verbindungskanal nur in einer Einschnürung. Hier stehen die beiden Magnetschenkel unter je einem Zellenteil, und die Kraftlinien gehen durch die Pb-Na-Legierung (Fig. 150 u. 151). Eine bessere Zirkulation erhält man noch durch eine dritte Form, in der nicht, wie in Fig. 149 die Verbindungskanäle H von den Seiten ausgehen, sondern von der Mitte der einen Zelle zur Peripherie der anderen, wie Fig. 152 zeigt. Die Pressung der Masse ist an den Peripherieen grösser als im Mittelpunkt, was die Verstärkung der Zirkulation hervorruft.

H. D.

Fig. 148.

Fig. 149.

Fig. 150.

Fig. 151.

Fig. 152.

Basse & Fischer, G. m. b. H. in Lüdenscheid i. W. D. R.-P. Nr. 169310, Kl. 48a. Patentiert vom 6. 10. 04 ab, ausgegeben am 2. 4. 06. **Verfahren zum Verzinnen von Aluminiumgegenständen auf elektrolytischem Wege.** Wenn man das Al vorher vernickelt und dann erst verzinnt, so erhält man einen besonders gut haftenden Niederschlag. Die geschmirgelten und gebeizten Kochgeschirre u. s. w. aus Al werden mit heisser, säurefreier Seifenwurzellösung mit Drahtbürste zur Entfernung des Oxydes gebürstet, dann mit heisser Nickellösung gefüllt und innen vernickelt. Als Anoden dienen Nickelgussstangen, die die Form der Kochgeschirre haben und 2 bis 3 cm von der Wandung des Gefässes entfernt hängen. Als Elektrolyt dient heisse Nickelammoniumsulfatlösung mit Zusatz von NH_4Cl und mit $NiSO_4$ gesättigt. Die Elektrolyse muss unmittelbar nach dem Reinigen vorgenommen werden und nur kurze Zeit dauern, ein schnelles Eintauchen der Anode genügt, aber bei starkem Strom. Nach Ausgiessen der Nickellösung wird mit einer kalten Lösung von $SnCl_4 + NH_4Cl$, an ersterem gesättigt, weiter elektrolysiert. Nach dem Verzinnen werden die Töpfe mit Seifenwurzellösung ausgekratzt.

H. D.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H.-Nürnberg, und Erich Müller-Braun-

schweig. D. R.-P. Nr. 170311; Zusatz zum Patent Nr. 155805. Patentiert vom 24. 8. 04 ab, längste Dauer 4. 3. 19, ausgegeben am 1. 5. 06. Verfahren zur Darstellung von **Persulfaten** durch Elektrolyse. Das Hauptpatent empfiehlt Zusatz von F'-Ionen, die das Anodenpotential erhöhen, indem sie die O_2-Entwicklung erschweren. Nach Foerster und Müller (Z. f. Elektroch. **8**, 515) steigt das Anodenpotential bei der Elektrolyse zeitlich bis zu einem konstanten Wert; fügt man im Augenblick des Konstantwerdens F' oder ClO_4' oder Cr_2O_7'' hinzu, so steigt es weiter, und das dadurch erreichte hohe Anodenpotential begünstigt die S_2O_8''-Bildung. Zusatz von HCl und Sulfaten hat Elbs bereits empfohlen; HCl wirkt wie die oben genannten Zusätze, aber in geringerem Grade; $Na_2S_2O_8$ konnte von Elbs nicht in festem Zustande erhalten werden, durch obige Zusätze gelingt es aber leicht. Chromat wirkt ausserdem noch herabmildernd auf die kathodische Reduktion (Müller und Friedberger, Z. f. Elektroch. **8**, 236) und schützt somit das entstandene S_2O_8 vor der Reduktion.

Beispiel: Bei der Elektrolyse einer an Natriumbisulfat und Natriumpersulfat gesättigten Lösung bei 11° und einer anodischen Stromdichte von 0,5 Amp/qcm betrug die anodische Sauerstoffentwicklung (volumetrisch gemessen) 79,9% des Stromäquivalents. Bei Zusatz von 0,5% HCl ging sie auf 25% des Stromäquivalents zurück. Die Persulfatausbeute war also von 20,1% auf 67% gestiegen. In analoger Weise wurde die anodische Sauerstoffentwicklung durch Zusatz von 1% $NaClO_4$ von 83,6 auf 44,4% herabgedrückt. H. D.

Felix Oettel-Radebeul. D. R.-P. Nr. 170175, Kl. 12h. Patentiert vom 13. 4. 05 ab, ausgegeben am 7. 5. 06. **Elektrode**, bestehend aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- oder Iridiumfolie. Platin ist zu teuer und auch zu unstabil, Kohle gibt Anlass zu CO_2-Entwicklung bei der Elektrolyse der $NaCl$-Lösung zur Herstellung von **Bleichflüssigkeiten**. Erfinder umkleidet einen runden oder elliptischen Kohlenstab mit Platinfolie; an einer Seite des Kohlekerns ist eine Längsnute, in die die Enden des umgelegten Platinblattes mittels eines Glas- oder Porzellanstabes fest und flüssigkeitsdicht eingepresst werden. Unten steht die Platinfolie etwas über, so dass, wenn die Elektrode senkrecht steht, sich in dem so entstandenen flachen Hohlzylinder Gas ansammelt, das den unteren Teil der Kohle vor dem Angegriffenwerden schützt. Will man nur eine Seite mit Platin belegen oder will man viereckige Kohleprismen mit Platin belegen, so werden in die Kohle Löcher gebohrt und nach Umlegung des Platinblattes in die Löcher kleine konische Stifte von Glas oder Porzellan hineingedrückt, nachdem vorher an der Stelle in das Platin ein kleiner Kreuzschnitt geschnitten ist. H. D.

George Jones Atkins-Tottenham, England. D. R.-P. Nr. 169515, Kl. 12h. Patentiert vom 26. 11. 04 ab, ausgegeben am 23. 4. 06. **Elektrolytischer Apparat** mit einer trommelförmigen, rotierenden und einer feststehenden, die erstere in geringem Abstande umgebenden muldenförmigen Gefässelektrode. Als Behälter für den Elektrolyten dient ein zylindrischer Trog, der oben durch einen Schlitz zwecks Erleichterung der Gasentweichung offen ist. In derselben rotiert die andere vollkommen zylindrische Elektrode, von ersterer nur sehr wenig entfernt. Man braucht somit sehr wenig Flüssigkeit, weil keine toten Räume vorhanden sind. Die Gefässelektrode kann aus zwei Halbzylindern zusammengesetzt sein, die unten mittels Flanschen dicht aneinandergepresst werden, oben einen Schlitz offen lassen. Sie ist von der ebenfalls zylindrischen Zuleitungselektrode umgeben, und zwischen beiden befindet sich ein gut leitendes Material, das keine Flüssigkeit hindurchlässt; die Gefässelektrode besteht aus Kohle, die bekanntlich gegen Flüssigkeit leicht undicht wird. Ferner hat die Masse zwischen ihr und dem Zuleitungszylinder die Funktion, die ungleiche Ausdehnung beider unschädlich zu machen; sie besteht aus Kohlenpulver, das mit einem schwer oxydierbaren Oel angerührt ist. H. D.

Iven E. Lewis und J. A. Corey-London. D. R.-P. Nr. 169309, Kl. 48a. Patentiert vom 18. 2. 04 ab, ausgegeben am 2. 4. 06. Kreisförmiger Elektrolysierbehälter mit ringförmigem Kathodenträger, der auf dem Rande des Elektrolysierbehälters drehbar angeordnet ist (**Galvanoplastik**). Auf dem Rande des aus Holz gefertigten, zylindrischen Elektrolysierbehälters, der mit Blei ausgeschlagen ist, befindet sich eine Anzahl Rollen. Auf diesen liegt ein Ring von Metall, dessen innerer Rand J-förmig aufgebogen ist; über dem aufgebogenen Teil hängen Haken, an denen die Aufhängungsvorrichtungen für die mit Metall zu überziehenden Gegenstände befestigt werden. Der Ring wird in Rotation versetzt; er läuft auf den Rollen und hat Ansätze, die ihn stets in gleichachsiger Stellung mit dem Elektrolysierbottich halten. Die Patentschrift beschreibt die Konstruktionseinzelheiten sehr genau. Der Vorteil dieser Anordnung soll sein, dass man jederzeit die Galvanos herausnehmen und prüfen kann und trotzdem eine verhältnismässig schnelle Rotation anwenden kann. Der Antrieb des Ringes geschieht durch eine Zahnradkuppelung von der Peripherie her, so dass die Zelle von oben vollkommen offen ist. Der Ring ist mit dem negativen Pol der Stromquelle durch Bürstenkontakt verbunden. Die Anoden tauchen von oben her in der Mitte der Zelle ein. H. D.

Paul Girod-Albertville, Savoyen. D. R.-P. Nr. 170304, Kl. 21h. Patentiert vom 12. 7. 04 ab, ausgegeben am 30. 4. 06. **Widerstandsmasse** für elektrische **Oefen**. Die Widerstandsmasse soll zum Erhitzen von Tiegeln aus nicht leitendem Material, die von ihr umgeben sind, benutzt werden. Sie besteht aus Ferrosilicium oder einem Gemisch von Ferrosilicium und Graphit. Um für eine gegebene Länge und gegebenen Querschnitt verschiedene Widerstände zu erhalten, wählt man das passende Ferrosilicium aus, welches bekanntlich mit einem Gehalt von 5, resp. 10% bis zu 90% Si hergestellt werden kann. Für kleine Oefen giesst man die Masse, so dass ein Widerstandsblock von überall gleicher Leitfähigkeit entsteht. H. D.

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. D. R.-P. Nr. 170119, Kl. 49i. Verfahren zur Herstellung **wolframhaltiger Legierungen** durch mechanische Fliessvorgänge. Um hohe Temperaturen bei der Legierungsdarstellung zu vermeiden, stellt Verf. eine Legierung des mit Wolfram zu vereinigenden Metalles mit einem leicht flüchtigen Metall her, mischt diese Legierung mit Wolframpulver und destilliert das Hilfsmetall ab. Am besten eignet sich Quecksilber als Hilfsmetall. Um die für Geschosse sehr brauchbare Blei-Wolfram-Legierung herzustellen, wird Bleiamalgam mit Wolframpulver gemischt und das Quecksilber abdestilliert. H. D.

W. Pfanhauser und F. Fischer-Berlin. D. R.-Pat. Nr. 171034, Kl. 48a. Patentiert vom 14. 2. 05, ausgegeben am 17. 5. 06. Verfahren zur elektro-

lytischen Abscheidung eines rostschützenden Ueberzuges von Zinn oder Zink, besonders auf Eisen und Stahl (**Verzinnen und Verzinken**). Hier ist die Tatsache patentiert worden, dass man statt aus wässeriger Lösung Eisen- und Stahlgegenstände auch in einem Bade von geschmolzenem Zink-, bezw. Zinnsalz elektrolytisch verzinnen oder verzinken kann. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN
für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 31. Mai 1906:

12o. J. 8355. Verfahren zur Darstellung des ω-Chloracetanilids und seiner Homologen. A. von Janson, Schloss Gerdauen, Ostpr. 4. 4. 05.

12p. F. 20275. Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des *o*-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren. Franz Fritzsche & Co., Hamburg. 2. 6. 05.

12q. F. 20556. Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 22. 8. 05.

21b. D. 15702. Trennungsplatten, Hüllen und dergl. aus Nitrocellulosegeweben für die Elektroden von Primär- und Sekundärelementen. C. Th. Dörr, Ohligs (Rhld.). 15. 3. 05.

21b. M. 26973. Aus rostförmigen, unter Zwischenschaltung poröser Einlagen in einem Rahmen horizontal übereinander aufgeschichteten und mit wirksamer Masse gefüllten Plattenelementen bestehende Sammlerelektrode. W. Morrison und C. C. Bulkley, Chicago. 20. 2. 05.

21b. O. 4833. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Vermischen der wirksamen Masse mit solchen Stoffen, welche, wie tierische Haare, Wolle, im Betriebe des Elementes von selbst wieder entfernt werden. E. L. Oppermann, London. 3. 4. 05.

21h. H. 35892. Verfahren zur Herstellung von elektrisch beheizten Oefen, Platten und dergl. mit in die Masse des Heizkörpers eingebettetem Heizwiderstand. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 9. 8. 05.

21h. H. 36773. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von elektrischen Heizkörpern in Form von Platten oder dergl. mit in den Heizkörper eingebettetem Heizwiderstand gemäss Patent-Anm. H. 35892; Zus. z. Anm. H. 35892. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 27. 12. 05.

48a. T. 10900. Verfahren zur Erzeugung festhaftender und glänzender Metallniederschläge im elektrolytischen Bade unter Verwendung eines Zusatzes von Zuckerarten. L. Trunkhahn und A. Neurath, Wien. 30. 12. 05.

49f. T. 10539. Verfahren zum Befestigen von Spitzen auf Geschossen mittels einer elektrolytisch gefällten Metallschicht (Kupfer oder dergl.). W. Tischnoff, Brjanskscheˌ Werke, Gouvernement Orel, Russl. 12. 7. 05.

Vom 5. Juni 1906:

12i. C. 13559. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 15. 4. 05.

12i. H. 32289. Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren. H. Hegeler und N. L. Heinz, La Salle, Illinois, V. St. A. 1. 2. 04.

12i. W. 24139. Verfahren der Ueberführung von Schwefel in schweflige Säure durch Verbrennen oder in Schwefelblumen durch Kondensation. O. N. Witt, Berlin. 17. 7. 05.

12k. Sch. 23892. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. O. Schmidt, Bonn a. Rh. 31. 5. 05.

12p. R. 22330. Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther; Zus. z. Pat. 166362. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 19. 7. 04.

21h. Sch. 21046 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung hoher Temperaturen durch gemeinsame Anwendung chemischer und elektrischer Energie. R. Schnabel, Dresden-Striesen. 20. 10. 03.

22e. B. 41708. Verfahren zur Herstellung von Indigo aus Phenylglycin. F. Becker, Friedenau. 10. 8. 05.

40a. A. 12169. Verfahren zur Reinigung der nach Pat. 97943 hergestellten Lösungen von Blei- oder Silbererzen in Chloridschmelzen. Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. 5. 7. 05.

40a. G. 21639. Verfahren zur Vergrösserung der Ausbeute sowie zur Beschleunigung und Belebung der Reaktion bei der aluminogenetischen Darstellung von kohlenstoff-freiem Chrom oder Mangan. Th. Goldschmidt, Essen a. Ruhr. 25. 7. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 5. Juni 1906:

12c. 173238. Stetig wirkende Lösevorrichtung für Salze. R. Sauerbrey, Stassfurt. 20. 7. 05.

12i. 173239. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen. Chemische Fabrik Rhenania und F. Projahn, Stolberg bei Aachen. 12. 6. 04.

12o. 173240. Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 11. 2. 05.

12p. 173241. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld. 13. 5. 05.

18a. 173244. Verfahren und Schachtofen zur Erzeugung von Eisenschwamm durch mittelbare, mittels Verbrennung eines Gemisches von Gas und Luft bewirkte Erhitzung eines Gemenges von Eisenerz und Kohle. G. Gröndal, Djursholm, Schweden. 1. 4. 03.

21b. 173344. Elektrischer Sammler mit konzentrisch ineinander stehenden hohlzylindrischen Elektroden. L. A. Génard, Paris. 17. 12. 02.

21b. 173345. Sammlerelektrode, insbesondere für Taschensammler. F. Schaeffer, Berlin. 28. 2. 04.

21h. 173247. Verfahren und Einrichtung zum Verhütten, Schmelzen u. s. w. mittels elektrischer Transformatoröfen. O. Frick, Saltsjöbaden, Schweden. 15. 10. 04.

46d. 173448. Verfahren zur Erzeugung von Arbeit und Kälte. C. G. Haubold jr., G. m. b. H., Chemnitz. 26. 10. 04.

VORTRÄGE.

In einer besonderen Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft sprach am 19. Mai Professor H. v. Jüptner-Wien vor einer zahlreichen Hörerschaft, unter der sich auch eine Reihe auswärtiger Gäste befand, über

Einige Fragen aus der Chemie des Eisens.

Der Redner, der nach 25jähriger praktischer Tätigkeit nunmehr schon längere Zeit als Hochschullehrer der chemischen Technologie wirkt, ist bekanntlich mit besonderem Eifer bestrebt, die Lehren der physikalischen Chemie für die Technik fruchtbringend zu gestalten, sei es durch ihre Verbreitung in Wort und Schrift, sei es durch eigene Forschungen.

In seinem diesmaligen Vortrage behandelte er, ausgehend von den allgemeinen Gleichgewichtserscheinungen heterogener Systeme, die Vorgänge bei der Abkühlung geschmolzenen reinen Eisens und kohlenstoffhaltigen Eisens. An der Hand zahlreicher Schaubilder besprach er besonders eingehend die noch unaufgeklärten Fragen auf diesem Gebiete, so z. B. die mögliche Bedeutung gewisser Haltepunkte in den Abkühlungskurven, die Hypothesen über eine Reihe von polymeren Eisencarbiden der Zusammensetzung $Fe_{3n}C_n$ und vielleicht auch $Fe_{2n}C_n$, die Möglichkeit, dass nicht nur γ-Eisen, sondern auch α-Eisen und β-Eisen Kohlenstoff lösen u. a. m. Zum Schluss führte er noch die Zustandsdiagramme der Systeme $Fe + Si$; $Fe + P$; $Fe + P + C$; $Fe + Ni$ vor. Fr. A.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die chemische Fabrik Görlitz von Dr. Theodor Schuchardt sandte uns ihre Preisliste Nr. 65 vom Mai 1906.

Die Akkumulatoren-Fabrik A.-G. sandte uns ihren diesjährigen Geschäftsbericht. Der Netto-Umsatz der drei Betriebsstätten Hagen, Berlin und Hirschwang betrug 12343700 Mk., etwa 2000000 Mk. mehr als im Vorjahre. Das Kapital der Gesellschaft wurde auf 8000000 Mk. erhöht. An die Aktionäre wurden 4% Vordividende und 8½% Superdividende verteilt. Ferner wurden an grösseren Summen ausgesetzt: Ergänzung des Reservefonds 15000 Mk., Tantiemen an den Aufsichtsrat 68000 Mk., an eine Pensions-, Witwen- und Waisenkasse 75000 Mk.

Der Verband der elektrotechnischen Installationsfirmen in Deutschland hielt seine IV. Mitgliederversammlung vom 6. bis 9. Mai in Dresden ab. Nach dem Bericht hat der Verband erspriessliche Erfolge gehabt in dem Bestreben, die Solidität in der Ausführung elektrischer Starkstromanlagen zu heben, wodurch das Vertrauen zu der Sicherheit elektrischer Anlagen eine wesentliche Stärkung erfahren wird. Ueber die heute oft noch nicht geeignete Ausbildung des Monteurpersonals wurde eingehend diskutiert und beschlossen, entsprechende Schritte zur Förderung dieser Angelegenheit zu unternehmen. Auch wurde die von verschiedenen Handelskammern in letzter Zeit behandelte Frage betreffend den Eigentumsvorbehalt an Maschinen besprochen. Der Ausschuss wurde beauftragt, ein Studium dieser die Interessen der Installationsfirmen eng berührenden Frage zu unternehmen, um durch geeignete Schritte der vielfach auftretenden Schädigung beteiligter Kreise vorzubeugen. Der nächstjährige Verbandstag soll in Hamburg abgehalten werden.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Der Betriebsdirektor der Friedrich-Wilhelms-Hütte A. Hallichs wurde zum etatsmässigen Professor ernannt.

Athen. Prof. Dr. A. C. Christomanos feierte sein 40jähriges Professorenjubiläum unter grosser Beteiligung der griechischen Regierung und in- und ausländischer Gelehrter.

Bern. Privatdozent Dr. Gruner wurde zum a. o. Professor für theoretische Physik ernannt.

Freiberg i. S. Der bekannte Professor für Eisenhüttenkunde, mechanische Technologie und Salinenkunde, Geh. Bergrat A. Ledebur, starb im Alter von 69 Jahren.

Leipzig. Prof. Dr. K. Neumann (Physik) feierte sein 50jähriges Doktorjubiläum.

Nürnberg. Der Verein Deutscher Chemiker wählte Professor van't Hoff-Berlin in besonderer Würdigung seiner Arbeiten über die Entstehung der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere der Kalilager, zum Ehrenmitglied.

Paris. Die Akademie der Wissenschaften liess eine Curie-Medaille herstellen, die zur Erinnerung an die Entdeckung des Radiums den Mitgliedern der Akademie überreicht wird.

Philadelphia. Die University of Pennsylvania promovierte anlässlich des 200jährigen Geburtstages ihres Gründers, Benj. Franklin, den König von England, Marconi, Carnegie und Brandl-Berlin zu Ehrendoktoren.

Stuttgart. Der Verband deutscher Elektrotechniker wählte Prof. Dr. W. Kohlrausch-Hannover zum Vorsitzenden.

Wien. Die Akademie der Wissenschaften ernannte Hofrat Prof. Dr. E. Ludwig-Wien (medizin. Chemie) zum wirklichen und den Professor der Chemie Dr. J. Herzig zum korrespondierenden Mitglied. — Den Haitinger-Preis (2000 Kr.) teilten sich Dr. F. Ratz-Graz (Arbeiten über Nitromalonamid und Nitroacetamid) und Dr. R. Scheuble-Wien (Darstellung von ein- und zweiwertigen Alkoholen aus Säuren).

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 22. Juni 1906. Nr. 25. (S. 425—440.)

ÜBER DAS GLEICHGEWICHT BEI DEN REAKTIONEN $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$ UND $BaCO_3 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2CO_3$.

Von *M. Scholtz* und *R. Abegg*.

Gelegentlich einer an anderer Stelle[1]) mitgeteilten Untersuchung über das von Wildenstein angegebene titrimetrische Verfahren zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure stellte der eine von uns (S.) fest, dass zwischen Baryumsulfat und einer Kaliumchromatlösung eine Umsetzung stattfindet, ebenso, wie zwischen Baryumchromat und einer Kaliumsulfatlösung, und dass die umkehrbare Reaktion

$$BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$$

einem Gleichgewichtszustande zustrebt. Dieses Gleichgewicht wird bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam erreicht. Zur Ausführung der Versuche dienten die folgenden Lösungen:

1. K_2SO_4-Lösung, 5,812 g K_2SO_4 im Liter enthaltend. 2. K_2CrO_4-Lösung, 6,4806 g K_2CrO_4 im Liter. 3. $BaCl_2$-Lösung, 8,1456 g $BaCl_2 + 2H_2O$ im Liter. Diese Lösungen enthalten je $^1/_{30}$ Mol im Liter. Der Verlauf der Umsetzung liess sich durch die Bestimmung des Gehalts der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit an Kaliumchromat auf jodometrischem Wege leicht verfolgen. Die Kaliumchromatlösung von $^1/_{30}$ Mol im Liter ist äquivalent der $^1/_{10}$ n.-Natriumthiosulfatlösung, es standen also die Chlorbaryumlösung, die Kaliumsulfatlösung, die Kaliumchromatlösung und die $^1/_{10}$ n.-Natriumthiosulfatlösung miteinander in Uebereinstimmung. Wurden je 10 ccm der K_2SO_4- und der $BaCl_2$-Lösung in einem 100 ccm-Kölbchen gemischt, hierzu 10 ccm der K_2CrO_4-Lösung gegeben, zur Marke aufgefüllt, sofort durch ein trocknes quantitatives Filter filtriert, nach Wegschüttung der ersten Tropfen 50 ccm des Filtrats abpipettiert, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert, so zeigte sich, dass trotz der kurzen Dauer der Einwirkung schon eine Umsetzung zwischen dem frisch gefällten Baryumsulfat und der Chromatlösung stattgefunden hat, denn zur Titration des Jods waren nicht 5 ccm, sondern 4,85 ccm der Thiosulfatlösung erforderlich, die gesamte Lösung enthält also nicht mehr die 10 ccm, sondern nur noch die 9,7 ccm der Chromatlösung entsprechende Menge Chromsäure. Lässt man das Kaliumchromat auf das frisch gefällte Baryumsulfat unter häufigem Schütteln längere Zeit einwirken, so geht der Chromatgehalt der Lösung mehr und mehr zurück, wie die folgende Reihe zeigt. Die Titration wurde stets in 50 ccm des Filtrats ausgeführt, die hierzu verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter Thiosulfatlösung sind in der Tabelle wie auch in allen folgenden verdoppelt, um so den in der Gesamtlösung vorhandenen Chromgehalt direkt wiederzugeben. Die angegebene Anzahl Kubikcentimeter Thiosulfatlösung entspricht also der Anzahl Kubikcentimeter der Kaliumchromatlösung, deren Chromsäure sich nicht mit dem Baryumsulfat umgesetzt hat.

Nach Stunden	$Na_2S_2O_3$ ccm
0	9,7
18	9,4
90	8,6
288	6,3
nach 106 Tagen	5,4

Gibt man zuerst je 10 ccm der Chromat- und Baryumlösung zusammen und fügt dann 10 ccm der Kaliumsulfatlösung hinzu, so ergibt sich folgende Reihe:

Nach Stunden	$Na_2S_2O_3$ ccm
0	1,4
6	2,6
72	3,5
264	4,0

Wesentlich schneller findet die Umsetzung statt, wenn man die Kolben unter häufigem Umschütteln im kochenden Wasserbade stehen lässt. Nach den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten wurde der Inhalt der Kolben nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt und die in Lösung gebliebene Chromsäure wie oben angegeben bestimmt. Werden die Lösungen in der Reihenfolge

$K_2SO_4 + BaCl_2 + K_2CrO_4$ (oder $BaSO_4 + K_2CrO_4$)

zusammengegossen, so ergibt sich:

Nach Stunden	$Na_2S_2O_3$ ccm
0	9,7
7	7,3
16	7,0
25	6,5
44	5,7
78	5,5
94	5,4

60

1) Archiv der Pharmacie **243**, 667 (1905).

Bei der Reihenfolge

$K_2 Cr O_4 + Ba Cl_2 + K_2 SO_4$ (oder $Ba Cr O_4 + K_2 SO_4$):

Nach Stunden	$Na_2 S_2 O_3$ ccm
0	1,4
2	4,2
6	4,7
17	5,1
25	5,1

Am schnellsten sollte die Reaktion zu einem Gleichgewicht führen, wenn zuerst die Sulfat- und die Chromatlösung gemischt werden und sodann die Baryumlösung zufliesst. Hierbei könnte sich das Gleichgewicht entweder sofort einstellen oder der eine der beiden Niederschläge könnte schneller ausfallen als der andere, so dass bei längerer Einwirkung noch eine Aenderung in der Zusammensetzung von Niederschlag und Lösung eintritt. Wie der Versuch zeigt, ist das letztere der Fall. Je 10 ccm wurden in folgender Reihenfolge zusammengegeben:

$$K_2 SO_4 + K_2 Cr O_4 + Ba Cl_2.$$

Die angegebenen Zeiten beziehen sich, wie auch späterhin stets, auf das Verweilen im kochenden Wasserbade.

Nach Stunden	$Na_2 S_2 O_3$ ccm
0	4,2
1	4,5
7	5,0
10	5,1
16	5,1
25	5,1

Es ergibt sich hieraus, dass das Baryumchromat sich schneller bildet als das Baryumsulfat, und dass durch nachträgliche Einwirkung von Sulfation auf das Baryumchromat wieder Chromation in Lösung geht.

$Cr O_4 : SO_4$	
Lösung	Niederschlag
5,1 : 4,9	4,9 : 5,1

Die Zahl 5,1, die sich hier als Endresultat einstellt, stimmt mit dem Endresultat der Reihe, bei dem die Reihenfolge

$$K_2 Cr O_4 + Ba Cl_2 + K_2 SO_4$$

inne gehalten wurde, überein, während bei der Reihenfolge

$$K_2 SO_4 + Ba Cl_2 + K_2 Cr O_4$$

erst nach einer viel längeren Einwirkung die Zahl 5,4 erhalten wurde. Da die Umsetzung hierbei schon eine sehr langsame geworden war, so würde es vermutlich nur durch eine wochenlange Einwirkung im kochenden Wasserbade gelingen, den geringen Ueberschuss von $Cr O_4''$-Ion noch weiter zurückzudrängen. Da das Baryumsulfat durch das andauernde Kochen krystallinisch wird, so erklärt sich leicht, dass die Umsetzung scheinbar zum Stillstand kommt. Es ergibt sich also aus diesen Zahlen jedenfalls, dass das Gleichgewicht zwischen den Zahlen 5,1 und 5,4 liegt, wahrscheinlich aber der Zahl 5,1 am nächsten steht.

Um festzustellen, ob der Niederschlag aus zwei festen Phasen, $Ba SO_4$ und $Ba Cr O_4$ besteht, oder ob die beiden Salze feste Lösungen bilden, war es erforderlich, zu prüfen, ob das sich unter den gewählten Bedingungen einstellende Gleichgewicht, das durch das Verhältnis von 4,9 SO_4 : 5,1 $Cr O_4$ in den Lösungen charakterisiert ist, auch bei wesentlich veränderten Ausgangsmengen $Cr O_4''$ und SO_4'' ebenso auftritt. Hierzu wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Die Ueberschrift gibt zugleich mit der Menge die Reihenfolge an, in der die Lösungen zusammengegeben wurden.

Nach Stunden	$K_2 SO_4$ 1 ccm	$K_2 Cr O_4$ 9 ccm	$Ba Cl_2$ 9 ccm	$Na_2 S_2 O_3$ ccm
0				1
14				1
Nach Stunden	**$K_2 SO_4$ 1 ccm**	**$Ba Cl_2$ 9 ccm**	**$K_2 Cr O_4$ 9 ccm**	**$Na_2 S_2 O_3$ ccm**
0				1
30				1
Nach Stunden	**$K_2 Cr O_4$ 9 ccm**	**$Ba Cl_2$ 9 ccm**	**$K_2 SO_4$ 1 ccm**	**$Na_2 S_2 O_3$ ccm**
0				0,7
30				1,0

$Q_l = 1 : 0 \quad Q_n = 8 : 1$

Hier liegen sehr verschiedene Mengen $Ba SO_4$ und $Ba Cr O_4$ am Boden; handelt es sich also um feste Lösungen, so wird die Konzentration der $Cr O_4$- und SO_4-Ionen ein anderes Verhältnis zeigen, wie bei den ersten Versuchen. Dort war das Verhältnis von $Cr O_4 : SO_4$ in der Lösung $Q_l = 5{,}1 : 4{,}9$, hier hingegen ist dies Verhältnis $Q_l = 1 : 0$, d. h. das Sulfat ist praktisch gänzlich ausgefällt. Da das Verhältnis der Ionen $Cr O_4 : SO_4$ in der Lösung das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der betreffenden Niederschläge bedeutet, so ist also bei dem grossen Chromatüberschuss das Sulfat viel schwerlöslicher geworden als vorher. Dies erklärt sich durch die Bildung einer festen Lösung, in der $Ba SO_4$ sehr verdünnt ist. Zu demselben Schluss führt die folgende Versuchsreihe, wobei die Ueberschrift wiederum die Reihenfolge angibt, in der die Lösungen zusammengegossen wurden.

Hier wird also bei grossem Sulfatüberschuss das Chromat viel unlöslicher. In der festen Phase ist das Chromat durch das viele Sulfat verdünnt und dadurch schwerlöslicher geworden,

Nach Stunden	K_2SO_4 9 ccm	K_2CrO_4 1 ccm	$BaCl_2$ 9 ccm	$Na_2S_2O_3$ ccm
0				0,2
3				0,2
20				0,2
Nach Stunden	K_2SO_4 9 ccm	$BaCl_2$ 9 ccm	K_2CrO_4 1 ccm	$Na_2S_2O_3$ ccm
0				0,8
21				0,2
Nach Stunden	K_2CrO_4 1 ccm	$BaCl_2$ 9 ccm	K_2SO_4 9 ccm	$Na_2S_2O_3$ ccm
0				0,1
21				0,2

$Q_l = 0{,}2 : 0{,}8 \qquad Q_n = 0{,}8 : 8{,}2$

ebenso wie es bei umgekehrtem Verhältnis in entgegengesetztem Sinne ging.

Bei einer Reihe weiterer Versuche, deren zeitlicher Verlauf hier übergangen werden möge, ergaben sich folgende Werte für die charakteristischen Quotienten Q_l und Q_n, die für einen Ueberblick mit den obigen zusammengestellt seien:

Q_l	Q_n	Q_l/Q_n
1,2 : 8,8 = 0,14	0,8 : 9,2 = 0,09	1,6
0,2 : 0,8 = 0,25	0,8 : 8,2 = 0,1	2,6
2,9 : 7,1 = 0,41	2,1 : 7,9 = 0,27	1,5
6,1 : 5,9 = 1,03	3,9 : 4,1 = 0,95	1,1
5,1 : 4,9 = 1,04	4,9 : 5,1 = 0,96	1,1
9,2 : 8,8 = 1,045	0,8 : 1,2 = 0,67	1,6
8,2 : 7,8 = 1,05	1,8 : 2,2 = 0,82	1,3
7,2 . 6,8 = 1,06	2,8 : 3,2 = 0,87	1,2
7,2 : 2,8 = 2,57	7,8 : 2,2 = 3,54	0,7
8,8 : 1,2 = 7,3	9,2 : 0,8 = 11,5	0,6
1 : 0 = (∞)[1]	8 : 1 = 8[1]	—[1]

Man sieht sofort, dass Q_l und Q_n sich bei grossen Variationen gleichsinnig ändern. Allerdings sind kleine Versuchsfehler zu schwerwiegend, als dass eine strenge mathematische Beziehung sicher erkennbar wäre. Bedenkt man aber, dass das Verhältnis $Q_l : Q_n$ bei der Variation jeder der beiden Grössen auf das etwa 100fache nur relativ unerheblich schwankt, dass ferner die unvermeidlichen Titrationsfehler den Quotienten oft prozentisch sehr stark entstellen können und überdies bei der Langsamkeit der Reaktion die Erreichung des endgültigen Gleichgewichts nirgends ganz sicher steht, so gilt höchstwahrscheinlich, dass Q_l/Q_n = etwa 1,3, oder in Worten: das Verhältnis von $CrO_4 : SO_4$ in Lösung und Bodenkörper ist konstant, es gilt also der **Nernstsche** Verteilungssatz zwischen flüssiger und fester Lösung.

1) Dieser Wert ist, jedenfalls durch Ungenauigkeit der Titration oder unvollkommene Einstellung des Gleichgewichts, entstellt. $^1/_{20}$ ccm Titrierfehler würde diesen Versuch mit den übrigen in völlige Uebereinstimmung bringen.

Die Löslichkeitsprodukte von $BaCrO_4$ und $BaSO_4$ wären hiernach als nahezu gleich gross anzunehmen.

Dass zwei chemisch einander so ähnlich konstituierte Verbindungen, wie $BaSO_4$ und $BaCrO_4$, feste Lösungen bilden, ist nicht überraschend. Weniger wahrscheinlich ist es für die beiden Verbindungen $BaCO_3$ und $BaCrO_4$. Zur Feststellung des Gleichgewichts bei der Reaktion

$$K_2CO_3 + BaCrO_4 \rightleftarrows BaCO_3 + K_2CrO_4$$

wurde ebenfalls mit Lösungen gearbeitet, die je $^1/_{30}$ Mol im Liter enthielten und mithin der $^1/_{10}$ n.-Thiosulfatlösung äquivalent waren. Auch hier wurden die Kolben in das siedende Wasserbad gestellt, und im übrigen ganz so verfahren, wie oben angegeben. Gibt man die Lösungen in der Reihenfolge

$$K_2CO_3 + K_2CrO_4 + BaCl_2$$

zusammen, so erhält man:

Nach Stunden	K_2CO_3 10 ccm	K_2CrO_4 10 ccm	$BaCl_2$ 10 ccm	$Na_2S_2O_3$ ccm
0				1,4
3				1,1
12				0,9

Wie bei den früheren Versuchen das Baryumchromat schneller ausfiel und erst allmählich durch den Ueberschuss von Sulfation zurückgedrängt wurde, so ist hier das Baryumcarbonat das schneller ausfallende, das unter dem Einfluss von Chromation allmählich zurückgeht. Werden die Lösungen in anderer Reihenfolge zusammengegeben, so stellt sich schon nach wenigen Stunden derselbe Endzustand ein:

Nach Stunden	K_2CO_3 10 ccm	$BaCl_2$ 10 ccm	K_2CrO_4 10 ccm	$Na_2S_2O_3$ ccm
0				2,9
12				0,9
Nach Stunden	K_2CrO_4 10 ccm	$BaCl_2$ 10 ccm	K_2CO_3 10 ccm	$Na_2S_2O_3$ ccm
0				0,1
12				0,9

Das Gleichgewicht ist also hier in allen Fällen nach zwölfstündigem Verweilen im Wasserbade erreicht, und zwar ist

$$CrO_4'' : CO_3'' = 0{,}9 : 9{,}1 = Q_l = 0{,}099,$$

während $Q_n = 10{,}1$.

Doch handelt es sich auch hier bei dem Niederschlag um eine feste Lösung; denn das Verhältnis $Q_l = CrO_4'' : CO_3''$ ändert sich, wenn das Verhältnis der angewandten Mengen K_2CO_3 und K_2CrO_4 wechselt:

Nach Stunden	K_2CrO_4 9 ccm	K_2CO_3 1 ccm	$BaCl_2$ 9 ccm	$Na_2S_2O_8$ ccm	Q_l	Q_n	Q_l/Q_n
0 10				0,4 0,4	0,4 : 0,6 = 0,67	8,6 : 0,4 = 21,5	0,03
Nach Stunden	K_2CrO_4 1 ccm	K_2CO_3 9 ccm	$BaCl_2$ 9 ccm	$Na_2S_2O_8$ ccm			
0 10				0,2 0,4	0,4 : 0,6 = 0,67	0,6 : 8,4 = 0,07	9,6 (?)

Bei zwei weiteren Versuchen ergaben sich die Verhältnisse:

Q_l	Q_n	Q_l/Q_n
1,1 : 8,9 = 0,12	3,9 : 6,1 = 0,64	0,19
5,6 : 4,4 = 1,27	9,4 : 0,6 = 15,7	0,08

Die Verhältnisse Q_l/Q_n zeigen hier sehr grobe Abweichungen von einer Konstanz; vermutlich dauert hier die Einstellung der Gleichgewichte noch länger. Alle Versuche, ausser einem, der vielleicht mit einem Irrtum behaftet ist, zeigen jedoch, dass in der Lösung immer verhältnismässig viel weniger Chromat als im Niederschlag ist. Demnach wäre $BaCO_3$ erheblich löslicher als $BaCrO_4$, und wenn man die Befunde des vorigen Abschnitts berücksichtigt, auch etwa ebenso viel löslicher als $BaSO_4$. Dies stimmt qualitativ bestens mit den bisher vorliegenden Daten überein[1]). Zu vermuten bleibt, dass hiernach wohl auch $BaSO_4$ mit $BaCO_3$, wenn auch vielleicht langsam, feste Lösungen bildet, und dass dieser Umstand bei der vollständigen Lösung des neuerdings wieder von Meyerhoffer[2]) angegriffenen Problems zu beachten sein wird.

Greifswald und Breslau, Juni 1906.

1) cf. Landolt-Börnstein, Meyerhoffer, 3. Aufl.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 603 (1905).

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

LÖSLICHKEIT VON BLEI IN LEITUNGSWASSER.

Die Frage nach der Angreifbarkeit von Bleiröhren durch Leitungswasser ist wegen ihrer grossen praktischen Wichtigkeit seit langer Zeit vielfach bearbeitet worden. Der Zusammenhang zwischen dieser Angreifbarkeit und der Zusammensetzung des Leitungswassers konnte jedoch bisher nicht einwandsfrei aufgeklärt werden, da die gefundenen Regelmässigkeiten sich zum Teil widersprachen und eine einfache theoretische Deutung fehlte. Einen wesentlichen Fortschritt in dieser Richtung bedeutet eine im Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes ausgeführte Arbeit: „Untersuchung über die Beschaffenheit des zur Versorgung der Haupt- und Residenzstadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen Bleilösungsfähigkeit" von Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise und Fr. Auerbach[1]).

In Dessau war im Jahre 1886 eine grössere Anzahl von Vergiftungsfällen durch bleihaltiges Leitungswasser vorgekommen. Seitdem sind die dortigen Wasserverhältnisse der Gegenstand besonderer Aufmerksamkeit der Behörden gewesen. Die vorliegende Arbeit hatte im wesentlichen den Zweck, festzustellen, ob die auf Anregung von Prof. Dr. Heyer in Dessau eingeführte Behandlungsweise des Leitungswassers den hygienischen Anforderungen entspricht. Dabei konnte jedoch auch die eingangs erwähnte allgemeinere Frage geklärt werden. In der Praxis werden für die Stärke des Angriffes der Bleiröhren ausser der Zusammensetzung des Leitungswassers selbst noch andere Verhältnisse in Betracht kommen, so die Beschaffenheit und Reinheit der Innenwandungen der Röhren (die besonders durch periodisches Leerlaufenlassen beeinflusst werden können), die Berührung der Bleiröhren mit anderen Metallen, z. B. an den Zapfhähnen, und vor allem die Länge der Zeit, in der das Wasser mit den bleiernen Hausanschlussleitungen in Berührung bleibt. Für die systematische Untersuchung mussten diese wechselnden Bedingungen zunächst ausgeschaltet und der zu prüfende Vorgang in die Form einer Gleichgewichtserscheinung gebracht werden. Dies geschah durch eine zweckentsprechende Versuchsanordnung, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können. Sie beruht darauf, dass die auf ihr Bleilösungsvermögen zu prüfende wässerige Lösung mit gleichmässiger, regulierbarer Geschwindigkeit aus einem Vorratsgefäss durch einen mit Bleispänen dicht gefüllten Cylinder gedrängt wird.

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 333 bis 388; auch separat bei Julius Springer, Berlin 1906, Preis 3 Mk.

Die Bleispäne wurden aus Weichbleirohr mit besonderer Sorgfalt hergestellt. Eine Reihe von Vorversuchen zeigte einmal, dass auf diesem Wege eine gleichmässige Verdrängung des die Bleispäne berührenden Wassers erreicht wurde, ferner aber, dass die von einem Liter aufgelöste Bleimenge von der Durchflussgeschwindigkeit unabhängig war, wenn die Durchflussgeschwindigkeiten zwischen 100 und 1000 ccm in der Stunde wechselten, obwohl die Bleilöslichkeiten je nach der Art der benutzten Flüssigkeit zwischen 0,5 und 115 mg Blei im Liter lagen. Daraus folgte, dass bei den gewählten Durchflussgeschwindigkeiten die — übrigens in allen Versuchen annähernd gleiche — Bleioberfläche gross genug war, um Sättigung, also einen Gleichgewichtszustand erreichen zu lassen. Da in den ersten Stunden gewöhnlich kleine Unregelmässigkeiten auftraten, wurden die Versuche stets mehrere Tage ununterbrochen im Gang gehalten und so für jeden Fall eine grössere Reihe von Einzelwerten gewonnen. Die Bleibestimmung geschah teils kolorimetrisch, teils nach einem von B. Kühn im Laboratorium des Gesundheitsamtes ausgearbeiteten Verfahren[1]), das kleinste Bleimengen mit einem Fehler von weniger als 0,1 mg *Pb* in 1 Liter zu bestimmen erlaubt.

Mit dieser Methode wurde zunächst das Dessauer Wasser in den verschiedenen Stadien des Wasserwerksbetriebes untersucht. Dabei zeigte es sich, dass das dem Wasserwerk zufliessende Grundwasser, das verhältnismässig reich an Kohlendioxyd, verhältnismässig arm an gelösten Salzen ist und zunächst nur Spuren von Sauerstoff enthält, auch nur geringe Mengen Blei, weniger als 1 mg in 1 Liter in Lösung brachte. Nach Aufnahme von Sauerstoff durch Berührung mit der atmosphärischen Luft, wozu vielfach, z. B. bei der Enteisenung, Gelegenheit geboten wird, ist das Bleilösungsvermögen erheblich gewachsen. Im übrigen ist es unter diesen Umständen von dem Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure abhängig. Da ohne besondere Gegenmassregeln Kohlendioxyd während der Dauer des Versuches aus dem Wasser des Vorratsballons langsam entweicht, so konnte der Einfluss des wechselnden Kohlensäuregehaltes bequem verfolgt werden. Aus den zahlreichen, in Tabellen und Diagrammen wiedergegebenen Versuchsreihen geht hervor, dass in den Dessauer Wässern mit der Abnahme des Kohlendioxydgehaltes von 30 mg auf 10 mg auch die Bleilöslichkeit von 3,5 mg auf 1,0 mg *Pb* in 1 Liter heruntergeht. Daher ist es sehr zweckentsprechend, wenn die freie Kohlensäure möglichst herabgemindert wird, wie dies in Dessau auf Anregung von Heyer zur Zeit durch Zusatz von Natronlauge geschieht. In der Tat löste das im Wasserwerksbetriebe durch $NaOH$ korrigierte Dessauer Wasser bei 6 bis 7 mg CO_2 nur noch 0,7 mg *Pb* in 1 Liter. In Laboratoriumsversuchen wurde durch Zusatz von $NaOH$ oder Na_2CO_3 die freie Kohlensäure des Dessauer Wassers bis auf einen Rest von 2 bis 3 mg in 1 Liter gebunden und damit die Bleilöslichkeit auf 0,3 mg herabgedrückt. Nicht ganz derselbe Erfolg wurde erzielt, wenn man die freie Kohlensäure nur mittels Durchlüftung des Wassers entfernte. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass bei Bindung der freien Kohlensäure durch Alkali oder Alkalikarbonat gleichzeitig der Gehalt an Hydrokarbonaten vermehrt wird, die demnach eine schützende Wirkung auszuüben scheinen.

Um den Ursachen dieser Einflüsse der gelösten Gase und Salze näherzukommen, wurden nunmehr Versuche mit reinen wässerigen Lösungen angestellt.

Destilliertes, lufthaltiges Wasser löste 115 mg Blei im Liter. Da diese Menge nahezu dem gesamten im Wasser ursprünglich gelösten Sauerstoff entspricht, wurde in einer zweiten Versuchsreihe der Sauerstoffgehalt des durchfliessenden Wassers allmählich gesteigert. Dabei stieg auch die Bleilöslichkeit bis über 140 mg in 1 Liter an, um jedoch plötzlich auf 110 mg herabzufallen. Dieser letztere Wert blieb (unabhängig von der Durchflussgeschwindigkeit) konstant und muss einer Sättigungskonzentration entsprechen, wobei es nur fraglich bleibt, ob als Bodenkörper $Pb(OH)_2$ oder ein Anhydrisierungsprodukt desselben anzusehen ist. Die zuerst erhaltenen höheren Löslichkeiten sind Uebersättigungserscheinungen zuzuschreiben. Jedenfalls ist die Löslichkeit von Blei in sauerstoffhaltigem destillierten Wasser so gross, dass man im Falle des Leitungswassers nicht nach Ursachen für die Auflösung des Bleies, sondern nur nach Ursachen für die Zurückdrängung der Bleilöslichkeit zu suchen hat. Eine solche Zurückdrängung findet schon durch die Gegenwart von Kohlendioxyd statt. Ein Wasser mit einem Gehalt von rund 8 mg Sauerstoff und 40 mg CO_2 löste nur noch etwa den zehnten Teil der Bleimenge gegenüber dem kohlensäurefreien Wasser, nämlich 10 bis 11 mg *Pb*, offenbar, weil als Bodenkörper jetzt eine schwerer lösliche Verbindung, statt eines Bleihydroxyds ein Bleikarbonat in Betracht kommt. Noch geringer war die Bleilöslichkeit in einem Wasser, das neben Sauerstoff nur $NaHCO_3$ (35 mg) enthielt, nämlich 0,6 mg *Pb*, und wenn gleichzeitig noch 33 mg CO_2 vorhanden waren, 1,0 mg *Pb*. Für diese letzteren Fälle erübrigt es sich, einen noch schwerer löslichen Bodenkörper anzunehmen;

[1]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 389 (1906).

vielmehr erklärt sich das weitere Sinken des Bleigehaltes durch die Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung. Stellt man sich als Bodenkörper das normale Bleikarbonat $PbCO_3$ vor und bezeichnet dessen Löslichkeitsprodukt mit L, so gilt

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3''] = L$$
$$[Pb^{\cdot\cdot}] = \frac{L}{[CO_3'']}.$$

Berücksichtigt man noch die zweistufige Dissociation der Kohlensäure:

$$[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3'] = k_1 \cdot [H_2CO_3]$$
$$[H^{\cdot}]\ [CO_3''] = k_2 \cdot [HCO_3']$$
$$[CO_3''] = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[HCO_3']^2}{[H_2CO_3]}$$

so ergibt sich:

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = L \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']^2} = \text{konst.}\ \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']^2}.$$

Da die freie Kohlensäure praktisch als undissociiert, die Hydrokarbonate als völlig dissociiert angesehen werden können, so bedeutet die letzte Gleichung, dass bei Gegenwart von $PbCO_3$ als Bodenkörper die Konzentration der Blei-Ionen derjenigen der freien Kohlensäure direkt proportional, dem Quadrat der Konzentration der Hydrokarbonate umgekehrt proportional ist. Ganz ähnliche Formeln ergeben sich unter der Annahme basischer Bleikarbonate als Bodenkörper; auch in diesem Falle erscheint die Konzentration der freien Kohlensäure im Zähler, die des Hydrokarbonats im Nenner des Ausdruckes für die Blei-Ionenkonzentration. Da in allen praktisch in Betracht kommenden Wässern genügend kohlensaure Salze vorhanden sind, so wird man stets mit einem Bleikarbonat als schwerlöslichster Bleiverbindung und daher — soweit es überhaupt zu einer gesättigten Lösung kommt — als Bodenkörper rechnen können. In der Tat stimmt das theoretische Ergebnis mindestens qualitativ mit der auch an den Dessauer Wässern gemachten Erfahrung überein, dass freie Kohlensäure die Löslichkeit des Bleies vermehrt, gebundene Kohlensäure, d. h. Hydrokarbonat, sie verringert.

Es fällt jedoch auf, dass die absolute Bleilöslichkeit in der reinen Lösung von O_2, CO_2 und $NaHCO_3$ geringer ist, als in den Dessauer Wässern von gleichem Gehalt an diesen Stoffen. Der Unterschied muss an der gleichzeitigen Gegenwart anderer Salze, namentlich der Sulfate (und vielleicht auch der Chloride) liegen. Da Bleisulfat leichter löslich ist als Bleikarbonat, so wird auch bei Gegenwart von Sulfaten Bleikarbonat Bodenkörper bleiben; die Blei-Ionenkonzentration ist daher auch unter diesen Umständen durch die obige Formel gegeben. Dagegen wird sich, besonders mit Rücksicht auf den grossen Ueberschuss von Sulfat-Ionen, eine gewisse Menge undissociiertes $PbSO_4$ bilden, die sich zu der Menge der Blei-Ionen addiert, und der Versuch zeigte, dass dieser undissociierte Anteil keineswegs zu vernachlässigen ist. Ein Wasser mit 8,5 mg O_2, 34 mg CO_2, 35 mg $NaHCO_3$ und 71 mg Na_2SO_4 im Liter löste 3,0 mg Pb gegenüber 1,0 mg Pb in der sulfatfreien, sonst gleichen Lösung. Um diesen Einfluss der Sulfate auszugleichen, ist es notwendig, die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration, von der ja auch die $PbSO_4$-Konzentration nach dem Dissociationsgleichgewicht dieses Salzes abhängt, noch weiter herabzudrücken, durch Verminderung der freien Kohlensäure und Vermehrung der Hydrokarbonate. Durch Zusatz von Na_2CO_3 wurde die letztgenannte Lösung — bei unveränderter Sauerstoff- und Sulfatkonzentration — auf einen Gehalt von nur 9 mg CO_2, dagegen 128 mg $NaHCO_3$ gebracht: sie löste nunmehr statt 3,0 nur noch 1,3 mg Pb. Mit diesem letzten Versuch ist zugleich die Wirkung der „Korrektion“ des Dessauer Wassers an einfachen reinen Lösungen veranschaulicht worden.

Zusammengefasst ergibt sich, dass die Angreifbarkeit der Bleiröhren durch Leitungswasser, soweit es auf die Zusammensetzung des letzteren ankommt, bedingt wird:

1. durch den Sauerstoffgehalt des Wassers, der in der Praxis kaum auszuschliessen sein wird;

ferner bei Gegenwart von Karbonaten, also in allen praktischen Fällen:

2. durch den Gehalt an freier Kohlensäure, die die Bleilöslichkeit begünstigt;
3. durch den Gehalt an Hydrokarbonaten, die die Bleilöslichkeit verringern;
4. durch den Gehalt an Sulfaten und vielleicht auch anderen Salzen, die die Bleilöslichkeit erhöhen.

Fr. Auerbach.

VOM VI. INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE.

Rom, 26. April bis 3. Mai.

Sehr spät für die deutschen Hochschullehrer, aber nicht zu spät, um nicht doch eine rege Beteiligung auch seitens unserer Landsleute zu gestatten, begann am 25. April die Vorfeier des Internationalen Chemiker-Kongresses. Die Chemische Gesellschaft zu Rom hatte in den Räumen des Hotels Excelsior einen Begrüssungsabend veranstaltet, der bereits einen Ueberblick über die Fülle der Teilnehmer aus aller Herren Länder gestattete. Etwa 2600 Fachgenossen waren, wie die offizielle Statistik später festgestellt hat, dem Rufe der ewigen Stadt gefolgt, und die Räume des seiner eigentlichen Bestimmung noch nicht übergebenen Palazzo di

Giustizia öffneten sich zum erstenmal, um den Verhandlungen der Chemiker eine gastliche Stätte zu gewähren. Der König von Italien selbst ehrte am Vormittag des 26. April durch seine Anwesenheit die Eröffnung des Kongresses. Der Andrang zu dieser Feier war allerdings so gross, dass selbst die stattliche Halle nicht entfernt für alle Mitglieder Raum zu bieten vermochte, und nur diejenigen Augen- und Ohrenzeugen sein konnten, die bereits lange Zeit vorher ihre Plätze eingenommen hatten. Nachdem am Nachmittag zunächst die Bildung des Vorstandes erfolgt war, begann um 4 Uhr die Tagung der Sektionen, unter denen Nr. X der Elektrochemie und physikalischen Chemie gewidmet war.

Bericht über die Sitzungen der Sektion X.

Das einheimische Komitee, unter Leitung seines Präsidenten Nasini und unterstützt von den Sekretären Levi, Chilesotti, Mazzucchelli, Salvadori, hatte die Verteilung der Vorträge und die Zeiteinteilung aufs vortrefflichste vorbereitet. Als Vorsitzende der Sitzungen fungierten Sir W. Ramsay, Ostwald, Nernst, Goldschmidt (Christiania), Doelter, Kuriloff, Abegg. Von den innerhalb der Sektion gehaltenen Vorträgen seien folgende hervorgehoben:

Moissan eröffnete die Reihe mit einem Vortrag über Siliciumcarbid.

Diels-Berlin berichtete über seine interessante Entdeckung des Kohlensuboxyds C_3O_2, das als Malonsäureanhydrid betrachtet werden kann, mit russender Flamme brennt und heftig riecht. Die nähere Beschreibung ist inzwischen bereits zu aller Kenntnis gelangt[1]). In der Diskussion dazu machte Nernst die interessante Bemerkung, dass diese Verbindung nach der Gleichung:

$$4\,CO = C_3O_2 + CO_2$$

endotherm entstehen könnte. Andeutungen ihrer Existenz seien bereits von Mallard und Le Chatelier gegeben, die bei der Explosion von CO mit O_2 in der Druckkurve eine dem C_3O_2 vielleicht entsprechende Unstetigkeit gefunden haben. Vermutlich werde das Studium der organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen statt der instabilen Zustände, wie sie heute die organischen Stoffe repräsentieren, sich zu einer Chemie der stabilen organischen Verbindungen ausdehnen lassen.

Guntz-Nancy berichtet, dass die vermeintlichen Subhaloïde, wie z. B. Li_2Cl, bei ihrer Verbindung aus $LiCl + Li$ die Anwesenheit von H erfordern, so dass sie wahrscheinlich als Mischungen von Hydrid und Haloïd aufzufassen sind, ohne dass sich entscheiden liesse, ob die Subhaloïde wirklich existieren. Die Anfrage von Bruni, ob nicht durch Studium der Löslichkeitskurve von Metall in Haloïd die Frage entschieden werden kann, beantwortet der Redner mit dem Hinweis auf die sehr geringe Löslichkeit des Metalles, und Ostwald weist darauf hin, dass auch solche geringe Metallmenge im Zustande der Lösung und nicht der Verbindung sich befinden könne.

Im Namen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft machte Nernst die in diesem Jahrgang, Heft 1, 1, bereits veröffentlichte Mitteilung der Maasseinheiten-Kommission über den numerischen Wert der Gaskonstanten und stellte die dort gegebenen Ausführungen zur Diskussion. Nachdem Bedenken von Ostwald über die Anzahl der anzugebenden Dezimalen und Wünsche von Kistiakowski-Petersburg als unpraktikabel erledigt waren, wurde die Mitteilung in unveränderter Form dem Plenum des Kongresses als Antrag der Sektion zur internationalen Annahme unterbreitet und vom Kongress auch angenommen, so dass die am angegebenen Ort mitgeteilten Grössen als internationale Festsetzungen gelten dürfen.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 689 (1906).

Doelter-Graz behandelte in einem Vortrage über das Thema Silikatschmelzen und Gläser die eigentümlichen Schmelzerscheinungen der natürlichen Minerale, über die dann bei weiter unten zu erwähnender Gelegenheit noch ausführlichere Diskussion entstand. Er teilt die Silikate in zwei unscharf geschiedene Klassen: A) Solche mit scharfem Schmelzpunkt, geringer Viskosität, grossem Kristallisationsvermögen und -geschwindigkeit. B) Solche, die zur Glasbildung neigen.

Bruni-Mailand hielt in seiner Muttersprache einen nach Form und Inhalt gleich fesselnden Vortrag über das Thema Isomorphismus und feste Lösungen. Er weist darauf hin, dass die direkt und durch Gefrierpunktsbestimmungen festgestellten Verteilungskoëffizienten vollkommen übereinstimmen und widerlegt die Einwände von Küster in diesem Punkte. Er hebt hervor, dass analoge Substanzen sogar trotz gleicher Kristallformen unfähig zur gemeinsamen Kristallisation sind (z. B. Na- und K-Alaun, Naphtalincarbonsäure- und -sulfonsäureester). Er schlägt deshalb vor, die Begriffe von Isogonismus und Isomorphismus zu trennen. Der Vortrag fand wegen der Klarheit der Sprache und der sachlichen Ausführungen grossen Beifall und regte zu mannigfaltigen Bemerkungen an. Darunter wurde die vom Referenten aufgeworfene Frage behandelt, ob nicht die festen Lösungen vielfach als Verbindungen der beiden Komponenten betrachtet werden könnten, die sich im Dissociationszustande befinden und mit ihren Komponenten entweder mischbar (vollständige Mischungsreihe), oder nicht mischbar (lückenhafte Mischungsreihe) sind, und dass es nur auf den Dissociationsgrad ankomme, ob sich in der so etwa entstehenden Reihe fester Lösungen die Verbindung nach stöchiometrischem Verhältnis abscheide oder nicht.

Die isomorphe Mischbarkeit könnte danach dem Falle entsprechen, dass Flüssigkeiten von analoger Konstitution besonders gut miteinander mischbar sind, während feste Lösungen, die durch Verbindung der Komponenten entstehen, unter Umständen aus ihren verschiedenartig konstituierten Molekeln sich bilden können.

Eine interessante Diskussion entspann sich auch über das Thema der flüssigen Kristalle. Hier brachte insbesondere Nernst eine interessante neuartige Auffassung dieser merkwürdigen Verbindungen zur Sprache, indem er annahm, dass die trübe Flüssigkeit aus einer Emulsion zweier begrenzt mischbarer, tautomerer Formen der betreffenden Verbindung bestehe, und hervorhob, dass diese Auffassung, so wenig sie vielleicht dem Gefühle der Wahrscheinlichkeit entspräche, doch den Vorzug habe, über alle bisher beobachteten Erscheinungen einwandsfrei Rechenschaft geben zu können, während die Lehmann-Schencksche Auffassung, namentlich in Bezug auf die optischen Eigenschaften, nicht das Gleiche leisten könne. Von Doelter und Bruni wurde zwar die entgegengesetzte Auffassung von Lehmann und Schenck lebhaft verteidigt, da jedoch die Vorkämpfer beider Richtungen nicht anwesend waren, so konnte eine Einigung in der Streitfrage auch hier nicht erzielt werden.

Der Berichterstatter trug über die Resultate einer Arbeit von Dr. Hamburger-Breslau vor, die Existenzgrenze der festen Alkalipolyjodide und ihre Typen zu ermitteln. Die Existenzbedingungen der verschiedenen Polyjodide des Cs, Rb, K, NH_4, Na, Tl wurden bestimmt, indem die Konzentration des abdissociierenden Jods in Benzol gemessen wurde. Je höher das Atomgewicht des Metalles ist, um so stabiler und jodreicher (bis CsJ_9) sind die Polyjodide. Die Existenz hängt von der Temperatur ab, und das Gleichgewicht stellt sich in erstarrter Schmelze nur allmählich her. Die Verbindung TlJ_3 repräsentiert eine Tautomerie,

indem sie gleichzeitig als Thallopolyjodid wie als Thallitrijodid fungiert. Die Resultate werden ohne weitere Ausführungen aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle I					Tabelle II
	J_3	J_5	J_7	J_9	Relative Jodtensionen
Li	—	—	—	—	$CsJ_3 : CsJ = 0{,}00331$
Na	—	—	—	—	$Tl_6J_8 : TlJ = 0{,}0056$
K	—	—	KJ_7	—	$RbJ_3 : RbJ = 0{,}0256$
NH_4	NH_4J_3	—	—	—	$NH_4J_3 : NH_4J = 0{,}053$
Rb	RbJ_3	—	RbJ_7	RbJ_9	$CsJ_3 : CsJ_3 = 0{,}155$
Cs	CsJ_3	CsJ_3	—	CsJ_9	$TlJ_3 : Tl_6J_8 = 0{,}24$
Tl[1]	TlJ_3	—	—	—	$CsJ_9 : CsJ_3 = 0{,}514$
					$KJ_7 : KJ = 0{,}611$
					$RbJ_7 : RbJ_3 = 0{,}63$
					$RbJ_9 : RbJ_7 = 0{,}732$
					$J_2 = 1$

Auch dieser Vortrag rief eine lebhafte Diskussion hervor.

Mazza erörterte in einem Vortrage die Möglichkeit, Gasmischungen durch Centrifugieren zu trennen. In der Diskussion wurde von Bodenstein und Nernst darauf hingewiesen, dass die Frage bereits theoretisch behandelt und danach der Effekt äusserst geringfügig sei. Das Letztere bestätigt auch Nasini auf Grund seiner Erfahrungen mit einem älteren Apparat des Vortragenden. Ueber die neue Form des Apparates konnte der Redner aus patentrechtlichen Gründen keine Auskunft geben.

Denigès-Bordeaux besprach und illustrierte durch einige einfache Versuche die Fähigkeit der Magnesiumflamme, Fluorescenzerscheinungen zu erregen.

Lebeau sprach über die Abspaltung von CO_2 aus den Alkalicarbonaten. Er konnte feststellen, dass sie alle CO_2 bei Temperaturen unter 1000^0 abspalten. Da die entstehenden Alkalioxyde ebenfalls unter 1000^0 flüchtig sind, so gelingt es, die für sich unflüchtigen Carbonate auf diesem Umwege vollständig zu verdampfen. Der Redner beabsichtigt, auf diesem Wege die Darstellung der wenig bekannten Alkalioxyde zu unternehmen. In der Diskussion bemerkt Abegg, dass die Reihenfolge der Zersetzbarkeit der Carbonate durch die Reihenfolge der Stärke der Metalle bestimmt ist, wie dies auch für die Hydrate bereits nachgewiesen wurde (Abeggs Handb. anorg. Chem. II, 2, 3), und Nernst fügt hinzu, dass auch ihre Bildungswärmen sich in diese Reihe einordnen.

Bodenstein berichtet über die Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie der HBr-Bildung. Dabei hat sich ergeben, dass die Reaktion nicht gemäss dem nach Analogie mit anderem zu erwartenden Schema $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ verläuft, sondern dass eine Autokatalyse durch das entstehende HBr eintritt. Ein neuer Beweis dafür, dass selbst die Geschwindigkeiten so einfacher Reaktionen für die Erkenntnis der chemischen Triebkräfte vorläufig nicht verwendbar sind.

In einem zweiten Vortrage berichtet derselbe Redner über fermentative Bildung und Verseifung von Estern. Er legt dabei die Anschauung zu Grunde, dass das System aus zwei Phasen, Lösung und Ferment, besteht, und dass die Reaktion in letzterer Phase gemäss den nach dem Verteilungssatz resultierenden Konzentrationen der wirksamen Stoffe verläuft. Die Resultate bestätigen diese Annahme im wesentlichen.

Grosses Interesse erweckte die Mitteilung von Goldschmidt-Christiania über eine reaktionskinetische Bestimmung kleiner Wassermengen in Alkohol. Die Verlangsamung, welche die Veresterung einer organischen Säure in alkoholischen Lösungen durch Wasserzusatz erleidet, dient zur Bestimmung der Grösse dieses Wassergehaltes. Als Nullpunkt wurde der mit Ca-Metall getrocknete Alkohol benutzt. War die Konstante in solchem Alkohol 0,83, so fand sie sich in Alkohol, der nur mit CaO getrocknet war und 0,25% Wasser enthält, nur 0,45. Auf diesem Wege ergab sich z. B., dass der mit Na-Metall getrocknete Alkohol noch 0,2% Wasser enthält. Zur chemischen Erklärung für den Effekt des Wassers nimmt der Vortragende eine Additionsverbindung von Alkohol und HCl an; mit der weiteren Annahme, dass diese das die Reaktion beschleunigende Agens ist, wird folgende Formel für den Reaktionsverlauf abgeleitet:

$$Kct = (n + r + a) \ln \frac{a}{a - x} - x,$$

worin c die Konzentration des Chlorwasserstoffes, n die des Wassers, a die der zu veresternden Säure und x die des entstandenen Esters, resp. Wassers bedeutet, während r die hydrolytische Konstante des salzsauren Alkohols ist.

Die nach dieser Formel ausgerechneten Esterifizierungsversuche gaben sehr gute Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten. In der Diskussion weist Kistiakowski-Petersburg auf seine vor 15 Jahren im Ostwaldschen Laboratorium angestellten analogen Untersuchungen hin. Abegg bemerkt, dass die Löslichkeit von HCl-Gas in Alkohol gemäss der Annahme des Redners stark durch Wasser erniedrigt werden müsse, wie dies analog für die Löslichkeit von HCl in Aether auf Grund ähnlicher Verhältnisse schon von Jüttner festgestellt wurde.

Sabatier-Toulouse gibt eine sehr interessante Zusammenfassung über seine Versuche mit Senderens über die katalytische Wirksamkeit von fein verteiltem Nickel und Kupfer zu organisch-präparativen Zwecken. In der Diskussion weist Ostwald darauf hin, wie wichtig es sei, die hier auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse zu studieren, ohne die Produkte der Katalyse zu entfernen, wie es für präparative Zwecke geschieht.

Veley-Oxford gab einen kurzen Bericht über seine kolorimetrischen Untersuchungen über Hydrolyse unter Anwendung von Methylorange. Danach stimmt der Hydrolysengrad bestens mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz überein.

Carrara-Mailand gibt einen umfassenden, sehr beifällig aufgenommenen Bericht seiner wertvollen Untersuchungen über die Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen und zeigt vor allem, wie die verschiedenen Auffassungen über die dissociierende Kraft der Lösungsmittel miteinander vereinbar sind und sich zu einer allgemeinen Theorie der leitenden Lösungen zusammenfassen lassen. In der Diskussion erwähnt Bruni, dass die anzunehmenden Verbindungen von Ionen und Lösungsmitteln nach seiner Ueberzeugung verschieden von den festen Verbindungen sind, welche sich im kristallisierten Zustande aus den Lösungen abscheiden können. Doelter hebt, wohl mit Recht, hervor, dass diese Frage noch keineswegs in diesem Sinne zu entscheiden sei.

Kuriloff-Jekaterinoslaw (Breslau) trägt die Z. f. Elektroch. **12**, 209 bereits veröffentlichte Anschauung über den Uebergang von kristallinischen zu kolloïdalen Stoffen vor. Seine Hypothese der „kontinuierlichen chemischen Kette" Verbindungen — Additionsprodukte — Absorptionsverbindungen — Hydrogele — Plasma erregt eine lebhafte Diskussion, an der sich Bruni unter Hinweis auf die Zeolithe, Ostwald unter Hinweis auf die Lösungen, ferner Doelter und Zacharias beteiligen.

1) Ausserdem noch Tl_6J_8.

Piutti-Neapel berichtet an Hand einer stattlichen Abhandlung über seine Versuche mit Magli, betreffend den Einfluss der Temperatur und Konzentration auf Drehungsvermögen wässeriger Lösungen von einigen Asparaginsäureestern. Diese Eigenschaft schlägt nach den Untersuchungen von positiven zu negativen Werten um und geht bei umgekehrter Temperaturänderung wieder auf die alten Werte zurück. Die Reaktion verläuft nicht augenblicklich, so dass die Ursache jedenfalls in intramolekularen Konstitutionsänderungen zu finden ist. In der Diskussion weist Grossmann auf seine analogen Befunde bei Apfel- und Weinsäureverbindungen hin. Ostwald betont, dass höchstwahrscheinlich für die verschiedenen Lichtwellenlängen die Temperatur der Nulldrehung verschieden ist. Nernst hebt hervor, dass das bekannte Guyesche Asymmetrieprodukt zur Erklärung der veränderten Drehungsrichtung sehr gut geeignet ist, selbst wenn dessen allgemeine Gültigkeit, wie Bruni bemerkt, nicht zutrifft.

Levi-Padua berichtet über elektrolytische Oxydationen in Gegenwart von Fluoriden und konstatiert, dass die Gegenwart dieser letzteren die Oxydation stets erhöht. In einer weiteren Mitteilung behandelt er die elektrolytische Darstellung von Borax unter direkter Verwendung der von der Natur gelieferten Borsäure und des Kochsalzes. Er bringt im Anodenraum das Chlornatrium unter und führt dessen *Na* elektrolytisch in den mit Borsäure versehenen Kathodenraum über, wobei sich in letzterem Borax abscheidet.

Coppadoro-Mailand spricht über die Elektrolyse mit Wechselströmen. Dabei fand er unter anderem, dass bei Verbindung von Nickelelektroden in verschiedenen Elektrolyten sich die wohlbekannten Passivitätserscheinungen auch hier einstellen.

Nasini-Padua (jetzt Pisa) berichtet über eine physikochemische Untersuchung des Wassers von Anticoli (Fiuggi). Ausser Beobachtungen über die Radioaktivität, die elektrische Leitfähigkeit, ergab sich der merkwürdige Befund, dass das Wasser starke Quanten von Ozon enthält. Auch das Gestein der Umgebung erwies sich als stark radioaktiv und enthält erhebliche Mengen von Baryum, Titan und Vanadin.

Erhebliches Interesse fand die Diskussion über die Dissociation geschmolzener Salze, die von Doelter durch seine Beobachtungen über Silikate eingeleitet wurde. Insbesondere der Zerfall der Doppelsilikate in die Komponenten lässt sich in dem Schmelzpunkt erkennen. Für den Ionenzerfall ist vielfach der Schmelzpunkt nach Ausweis der Leitfähigkeit kein ausgezeichneter Punkt. Der Einfluss des Zerfalles in die Komponenten eines Doppelsilikates auf seine Schmelzkurve ist vielfach sehr deutlich, aber theoretisch noch nicht entwickelt.

Abegg referiert zunächst einige Betrachtungen von Lorenz in seiner neuesten Monographie über geschmolzene Salze, Bd. III, worin die Ansicht entwickelt und begründet wird, dass der Grad der Ionenspaltung im wesentlichen nur von der chemischen Natur des Stoffes abhängt, dagegen wesentlich unabhängig davon ist, ob sich der Stoff in festem, geschmolzenem oder gelöstem Zustande befindet. Nur die Ionenbeweglichkeit wird durch die letzteren Umstände hier stark beeinflusst. In eigener Sache führt Abegg weiter aus, wie die Spaltung der Doppelsilikate in ihre Komponenten auf ihren Schmelzpunkt wirken muss. Er weist auf die oben (S. 431) vorgetragenen Beobachtungen bei den Polyjodiden hin, wonach die erstarrten Schmelzen lange Zeit in einem Ungleichgewichtszustande von grösserer Dissociation verharren, als sie der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht zukommt. Da die Spaltung beim Erhitzen sich langsam einstellen kann, so können die Zustände bei hoher Temperatur verschieden sein, je nachdem, ob diese Temperatur schnell oder langsam hervorgerufen worden ist. Bei lange vorhergehendem Erhitzen wird die Dissociation grösser als im anderen Falle sein und demnach der fingierte, nie vollständig erreichbare Schmelzpunkt der undissociierten Verbindung bei langsamem Erhitzen (grösserer Spaltung) durch die grössere Menge von Dissociationsprodukt stärker erniedrigt sein, als beim schnellen Erhitzen. Doelter bestätigt diese Folgerung als der Wirklichkeit entsprechend. Nach Abegg könnten die Dissociationszustände der erstarrten Schmelzen durch das Studium des Brechungsvermögens oder einer anderen physikalischen Eigenschaft wahrscheinlich experimentell untersucht werden. Drucker weist darauf hin, dass man hiernach auch daran denken könne, die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung oder Wiedervereinigung in festem Zustande zu messen.

Grossmann-Berlin teilt mit, dass Drehungssteigerung und -Umkehrung bei verschiedenen Komplexsalzen von Molybdän-, Wolfram-, Wein- und Apfelsäure auftreten und demnach häufigere Erscheinungen sind, als man bisher angenommen hatte. Auch bei anderen Komplexverbindungen von Oxysäuren und Polyalkoholen mit Wismut, Antimon, Blei treten solche Erscheinungen auf.

Scarpa-Neapel berichtet über eine Untersuchung der optischen Eigenschaft von kolloïdalen Lösungen und findet dabei, dass das Beer'sche Gesetz für solche nicht gilt.

Die allgemeinen Vorträge

fanden von Sonnabend bis Mittwoch, jedesmal um $^1/_2$3 Uhr nachmittags, statt und versammelten die Zuhörer aller Sektionen in der grossen Mittelhalle des Justizpalastes. Nachher begab man sich wieder in die Säle der einzelnen Sektionen, deren Nachmittagssitzungen um 4 Uhr wieder begannen. Die Reihe dieser grossen Vorträge eröffnete

Sir W. Ramsay-London über das unerwartete Thema:

Die Reinigung der Abwässer.

Als Mitglied einer königl. Kommission, deren Aufgabe es ist, Mittel zur Reinigung und Nutzbarmachung der Abwässer ausfindig zu machen und zu prüfen, hatte Redner seit einer Reihe von Jahren Gelegenheit, sich mit dieser für die Hygiene der Grossstädte so überaus wichtigen Frage zu befassen. Bedenkt man, welche Mengen gebundenen Stickstoffs die organischen Exkremente enthalten und welchen Wert dieser für die Bodenkultur besitzt, so lässt sich leicht zeigen, dass eine Stadt von 100000 Einwohnern durch ihre Wasserkanalisation jährlich einen Betrag von etwa $1^1/_4$ Mill. Franc verliert. Da es kaum möglich sein wird, ein trockenes Verfahren (dry-closets) zu finden, das sich in den Grossstädten anwenden liesse, so sind wir darauf angewiesen, die Abwässer in die Flüsse zu schicken. Dazu bedarf es aber einer vorherigen Reinigung, um das Flusswasser nicht zu verseuchen. Eng verknüpft mit dieser Frage ist die der Reinigung, bezw. Unschädlichmachung der Fabrikwässer. Neben einigen Methoden, wie z. B. der chemischen, d. h. Ausfällung der Suspensionen durch chemische Reagentien, oder der elektrischen, kommt hauptsächlich eine Reihe von Methoden in Betracht, die sämtlich auf der Oxydation der organischen Stoffe durch Mikroorganismen beruhen, und deren verschiedene Modifikationen vom Redner eingehend besprochen werden. Welche von ihnen sich zur Anwendung empfiehlt, wird im einzelnen von den Raumverhältnissen abhängen, sowie von dem Grade der Reinheit, den man im Hinblick auf die Wasserverhältnisse des Stromes, dem die Abwässer zufliessen, verlangen muss. Eine geeignete Nutzbarmachung der

Kotrückstände ist noch nicht gefunden. Am Schlusse empfiehlt der Redner die Einführung von Behörden, die gleichzeitig über die Reinigung der Abwässer und die Trinkwasserversorgung eines oder mehrerer Stromgebiete zu wachen haben. Diese sollen ausserdem als erste Gerichtsinstanz fungieren in Streitfällen zwischen Städten und Fabriken, welche die Wasserfragen betreffen.

Als zweiter allgemeiner Redner sprach H. Moissan-Paris über

Die Destillation der Metalle.

Die Erfindung des elektrischen Ofens hat das Studium der chemischen Erscheinungen um ein neues Kapitel, um die Chemie der hohen Temperaturen bereichert. Aber auch das Studium der Aggregatzustandsänderungen konnte eine Erweiterung erfahren. Kupfer lässt sich im elektrischen Ofen leicht verflüchtigen; bei einer Stromstärke von 300 Amp. bei 110 Volt destillieren in 8 Minuten etwa 230 g. Gold ist etwas schwerer zu verflüchtigen. Das Destillat hat die Farbe des Cassiusschen Goldpurpurs. Schwieriger gelingt die Ueberführung in den Gaszustand bei den Platinmetallen, die sämtlich Kohlenstoff auflösen. Auch Eisen und Uran lassen sich bei Anwendung hoher Stromstärken verflüchtigen, am schwersten Wolfram und Molybdän. Da bereits frühere Versuche des Redners gezeigt haben, dass sich Kohlenstoff, Titan, Silicium und Bor in den Gaszustand überführen lassen, so können wir sagen, dass es kein Element gibt, das sich nicht im elektrischen Ofen verflüchtigen liesse. Da die Temperatur des elektrischen Bogens zu etwa 3500° geschätzt wird, die Sonne aber noch einen flüssigen Kern besitzt, so müssen wir annehmen, dass die Sonnentemperatur unterhalb der genannten Temperatur liegt.

Den dritten allgemeinen Vortrag hielt A. Frank-Charlottenburg:

Ueber die direkte Verwendung des Stickstoffs der Atmosphäre für Gewinnung von Düngemitteln und anderen chemischen Produkten.

Nachdem Liebig die Anwendung präziser wissenschaftlicher Forschung in die Landwirtschaft eingeführt und es sich gezeigt hatte, dass der Ackerboden zur Erhöhung seiner Ertragsfähigkeit nicht nur gewisser Mineralstoffe (Phosphate, Kalisalze), sondern auch einer Stickstoffzufuhr bedürfe, trat an die Technik die Aufgabe heran, stickstoffreiche Zusatzstoffe zu den mineralischen Düngern zu liefern. Die etwa gleichzeitig beginnende Einführung des Leuchtgases vermochte anfangs diesen Bedarf in Gestalt von Ammoniumsalzen zu decken, konnte aber bald mit der Entwicklung der Landwirtschaft nicht mehr Schritt halten. Infolgedessen ging man zur Verwendung von Nitraten über, die sich namentlich als Natriumnitrat in den chilenischen Salpeterlagern in grosser Menge darboten. Aber infolge der ins Ungeheure gesteigerten Produktion geht diese Quelle des gebundenen Stickstoffs in absehbarer Zeit ihrem Ende entgegen, und ein äquivalenter Ersatz scheint nirgends zu finden. Daher müssen wir unser Augenmerk auf die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs richten, einen Prozess, der sich in geringem Umfange bei den natürlichen luftelektrischen Entladungen vollzieht und den auch nach den Forschungen von Hellriegel und Winogradzky einige Pflanzen unter Mitwirkung gewisser Bakterien durchführen. Keiner dieser Vorgänge jedoch findet in einem Maasse statt, wie er den Aufgaben einer Bodenkultur entspricht. Aber die Beobachtung, dass sich die beiden Hauptbestandteile der Luft unter dem Einfluss des elektrischen Funkens miteinander verbinden, wurde der Ausgangspunkt einer Salpetersäure-Industrie, die sich der Wärmewirkung des elektrischen Lichtbogens auf Luft und der dabei erfolgenden Bildung von NO bedient, und deren natürliche Voraussetzung grosse Mengen elektrischer Energie sind. Allein von den beiden grösseren technischen Betrieben dieser Art hat sich der eine am Niagarafall finanziell nicht bewährt, während das andere Unternehmen von Birkeland und Eyde mit einem modifizierten Verfahren bessere Erfolge verspricht, wirtschaftlich jedoch auch noch erprobt werden muss.

Ein anderer, komplizierterer Weg scheint besser zum Ziele zu führen. Im Hinblick auf Versuche von Berthelot, welche die Vereinigung des Acetylens mit Stickstoff zu Cyanwasserstoffsäure nachwiesen, sowie damit zusammenhängende von Marguerit und Sourdeval, Ludwig Mond, versuchte der Redner vor etwa zwölf Jahren, nachdem Moissan und Willson die Massendarstellung des Calciumcarbids erfunden hatten, den freien Stickstoff durch Carbide zu binden. Diese von ihm und seinem Mitarbeiter Dr. N. Caro durchgeführten Versuche waren besonders beim Baryum-, aber auch beim Calciumcarbid von solchem Erfolge begleitet, dass sie bereits im Jahre 1895 Patente für die Bindung von Luftstickstoff durch Carbide der Alkalien und Erden anmelden konnten. Die unter Mitwirkung der Firma Siemens & Halske begründete Cyanidgesellschaft machte sich anfänglich allein die Herstellung von Cyaniden unter Benutzung von Baryumcarbid zur Aufgabe, die ihren Hauptabsatz in Transvaal für den Mac Arthur Forrest Process fanden. Die durch den südafrikanischen Krieg zum Stillstand gebrachte Goldproduktion nötigte zur weiteren Verwendung der Cyanide. Neue Versuche am billigeren und durch sein Aequivalentgewicht dem KCN überlegenen Calciumcyanid zeigten, dass neben der Reaktion $CaC_2 + N_2 = Ca(CN)_2$ auch die Reaktion $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$ erfolgt. Letztere Verbindung, das Calciumcyanamid, erweist sich aber als äusserst geeignet zur Bildung von Ammoniakverbindungen, da es mit hochgespanntem Wasserdampf nach der Gleichung

$$CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3$$

reagiert. Weiterhin gelang es dem Sohne des Redners, Dr. A. Frank, nachzuweisen, dass das Calciumcyanamid ein äusserst brauchbares Düngemittel ist. Die technische Durchführung der Calciumcyanamid-Darstellung erforderte jedoch die Darstellung grosser Mengen reinen Stickstoffs. Diese werden durch fraktionierte Destillation verflüssigter Luft gewonnen. Ein letzter wichtiger Faktor des Prozesses ist die Beschaffung grosser elektrischer Energiemengen. Deutschland verfügt nicht über ausreichende Wasserkräfte. Professor Angelo Menozzi-Mailand erkannte die Bedeutung, die das Cyanidverfahren für die Bodenkultur Italiens besitzen müsse, und durch sein Urteil wurden die maassgebenden Kreise Italiens für das neue Unternehmen interessiert. Es wurde die Società Generale per la Cianamide gebildet, die dann ihre Patente für Italien und Oesterreich-Ungarn an die Società Italiana per la Fabricazione di Prodotti Azotati abtrat. Letztere hat eine grosse Fabrik in Piano d'Orte in Betrieb, und da das Verfahren sich durchaus bewährt, wird jetzt ein Unternehmen an der Pescara, ein weiteres in Fiume angelegt. Auch in Frankreich, Spanien, der Schweiz und Norwegen sind grössere Anlagen bereits gesichert. Da Deutschland die billigen Wasserkräfte fehlen, wird man hier an eine Ausnutzung der Torflager denken müssen. Auch wird es sich empfehlen, in den grossen Elektrizitätswerken, die nur 20 bis 25% der Tagesstunden voll in Anspruch genommen sind, die übrige Zeit zur Carbidherstellung zu verwenden. Die Ausbeute beträgt bisher gegenüber einer theoretischen von 772 kg gebundenem Stickstoff für ein Pferdekraftjahr nur 300 bis 330 kg, entsprechend 2000 kg Chilisalpeter. Dagegen beträgt die Ausbeute bei der Ammoniakabspaltung aus dem Cyanamid 96 bis 97%. Der bei der fraktionierten Destillation der Luft gewonnene reine Sauerstoff lässt sich nach Ostwald unter anderem zur Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure verwenden. Auch die Ver-

wendung des Cyanamids als Bodendüngung führt über Ammoniak indirekt unter dem Einfluss von Bakterien vollständig zu Salpetersäure. Die Bildung des giftigen Dicyandiamidins ist dabei nach eingehenden Untersuchungen nicht zu befürchten. Damit sind aber die Anwendungen des Calciumcyanamids noch nicht erschöpft. Im Grossbetriebe wird es bereits in eine Reihe anderer Stoffe umgewandelt, so in Cyanamid, Harnstoff, Dicyanamid, Dicyanamidin und Guanidin. Das Dialkalicyanamid findet nach einem Verfahren von Caro für die Synthese des Indigos Verwendung; das Dicyanamid dient als ein die Verbrennungstemperatur herabmindernder Zusatz für Explosivstoffe und Schiesspulver. Schliesslich bewährt sich das Calciumcyanamid als Härtemittel für Stahl und wird unter dem Namen „Ferrodur" in den Handel gebracht. Weitere Erfolge dürfte die Zukunft bringen, wie einige noch nicht abgeschlossene Arbeiten erwarten lassen.

Zum Schluss bespricht der Redner kurz die Fortschritte der italienischen Bodenkultur in den letzten Jahren, deren Schwierigkeiten das neue Verfahren zum Teil wird beseitigen können, und endigt mit einem Hoch auf Rom und Italien.

Den Beschluss der allgemeinen Vorträge, den wir wegen seines Inhalts sowohl, wie wegen seiner schönen Form in extenso wiedergeben, bildete der von

O. N. Witt-Charlottenburg:

Ueber die Grenzen der angewandten Chemie und die Aufgaben unserer Kongresse.

Hochverehrte Anwesende! In der glücklichen Organisation, welche unseren Kongressen seit ihrem Beginn gegeben worden ist, sind die Plenarversammlungen für die Abhaltung solcher Vorträge bestimmt worden, welche für alle Chemiker ein gewisses Interesse beanspruchen und sogar über den Kreis der Fachgenossen hinaus auf Teilnahme und Verständnis rechnen können.

Aber nicht immer sind diejenigen, welche zu solchen Vorträgen aufgefordert werden, in der Lage, aus ihrem eignen Forschungsgebiet Resultate mitzuteilen, welche neu und dabei allgemein interessant sind. In diesem Falle befinde ich mich leider heute. Wohl habe auch ich mich mit Untersuchungen beschäftigt, von denen ich solche Früchte erhoffen durfte. Aber die Zeit der Reife lässt sich denselben nicht vorschreiben. Sie haben zum Teil schon geerntet werden müssen, zum Teil bedürfen sie noch weiterer Pflege bis zu ihrer vollständigen Entwicklung. So muss ich denn, sehr gegen meinen Wunsch, den Boden der experimentellen Forschung, den ich stets für den sichersten gehalten habe, verlassen und Sie bitten, mir kurze Zeit Ihr Gehör für Erwägungen und Betrachtungen zu schenken, welche Sie sicher ebenso gut anstellen könnten, wie ich, für deren Formulierung aber doch eine gewisse Notwendigkeit vorliegt.

Wie alle grossen und bedeutsamen Errungenschaften der Menschheit, so sind auch unsere Kongresse aus kleinen Anfängen erwachsen. Sie haben dann eine überraschende Grösse und Bedeutung erlangt. Sie sind heute zu Institutionen geworden, auf welche die gesamte gebildete Welt mit Interesse hinblickt, von denen man tief einschneidende Wirkungen für die Entwicklung von Wohlstand, Handel und Verkehr erwartet. Die Hauptstädte der Welt streiten sich um die Ehre, unsere Kongresse in ihren Mauern zu sehen, und die Herrscher der Erde wenden uns ihr Wohlwollen zu.

Unter solchen Umständen ist es wohl an der Zeit, dass wir uns selber zurufen: Quo vadis? Wie wollen wir weiter gehen, welchem Ziele wollen wir zusteuern, damit das schon Erreichte mehr und mehr zur Geltung komme und weiterem nützlichen Schaffen der Boden vorbereitet werde.

Das Ziel unserer Kongresse besteht offenbar nicht allein darin, die Chemiker verschiedener Länder zu persönlicher Bekanntschaft und zum Meinungsaustausch anzuregen. Gewiss ist auch diese Wirkung unserer Zusammenkünfte wichtig und wertvoll. Aber wir wollen mehr. Wir wollen der gesamten gebildeten Welt zeigen und lehren, wie tief die Chemie ins ganze menschliche Leben eingreift.

Unser ganzes modernes Fühlen und Denken ist durchdrungen von dem Verständnis intramolekularer Vorgänge, wie es uns die grossen Chemiker des 19. Jahrhunderts, ein Berzelius, ein Gay-Lussac und Dumas, ein Davy, Faraday, Liebig und Wöhler, ein Kekulé, Cannizzaro, Berthelot, Hofmann, Würtz und viele andere in mühevoller Arbeit erschlossen haben.

Hier in Rom ist einst das kühne Wort gesprochen worden: „Ohne Phosphor kein Gedanke!" Wir können einen Schritt weiter gehen und sagen: „Ohne Chemie keine Civilisation!"

Wir Chemiker, die wir unser Leben der Chemie gewidmet haben, wir fühlen das genau genug. Aber die übrige gebildete Welt ist sich dieser grossen Wahrheit noch nicht bewusst. In ihr ist die Logik der chemischen Erkenntnis gewissermaassen latent geworden. Sie fühlt und denkt modern im Sinne der heutigen Naturerkenntnis, aber sie glaubt, dieselbe Wissenschaft, der sie diese Möglichkeit verdankt, häufig genug in das Gebiet der Abstraktion verweisen zu dürfen, mit der man sich abgibt, wenn man Lust und Zeit dazu hat, die man aber ebenso gut auch entbehren kann.

Diesen Irrtum zu beseitigen, das ist die grösste und schönste Aufgabe unsererer Kongresse. Darum nennen wir sie Kongresse für „Angewandte" Chemie. Und diese Bezeichnung, die wir als einen besonderen Ehrentitel ansehen, wollen wir niemals fallen lassen. Wir legen Wert darauf, den Segen zu verkünden, den unsere Wissenschaft stiftet, das allgemein Menschliche zu betonen, das als letzte und schönste Folge aus unserer streng wissenschaftlichen Arbeit erblüht!

So freilich ist das Wesen der „angewandten Chemie" nicht von Anfang an aufgefasst und definiert worden. Die Zucker- und Nahrungsmittel-Chemiker, die wir gern als die Begründer dieser Kongresse anerkennen, wollten mit dem gewählten Namen wohl nur zum Ausdruck bringen, dass die analytische Chemie in ihren Anwendungen auf Handel und Wandel durch sie gefördert werden sollte. Aber das Werk ist über seine Gründe hinausgewachsen. Auch Rom wurde einst nur als die Hauptstadt von Latium gegründet und wuchs doch heran zur Königin der Welt. So dürfen auch wir uns immer höhere Ziele stecken, je mehr wir die Kraft in uns fühlen, sie zu erreichen.

Dass wir uns der „angewandten" Chemie widmen wollen, bedeutet keine Beschränkung für uns Chemiker. Noch vor wenigen Jahren wäre man geneigt gewesen, der „angewandten" die „reine" oder „theoretische" Chemie gegenüber zu stellen und diesen Zweig als ausgeschlossen von einer Institution zu betrachten, welche die angewandte Chemie pflegen will. Im Jahre 1900 wurde in Paris neben unserem Kongress noch ein solcher für reine Chemie veranstaltet, der allerdings ziemlich resultatlos verlief und nicht wiederholt worden ist. Heute bin ich der allgemeinen Zustimmung sicher, wenn ich sage: Es gibt überhaupt keine andere als angewandte Chemie, die aber auch die höchste Wissenschaftlichkeit für sich in Anspruch nimmt.

Eine Absonderung der reinen, theoretischen Forschung von der Chemie des täglichen und gewerblichen Lebens hatte bloss eine Berechtigung, solange diese letztere nichts anderes war, als der falsche wissenschaftliche Glorienschein der industriellen Stümper und Arkanisten. Aber die letzten Jahrzehnte haben in unseren Reihen gottlob einen gesunden Ikonoklasmus zur Geltung gebracht, Das Rezepten- und Geheimnis-

wesen ist gestürzt und mit ihm sind seine Vertreter verschwunden. Im breiten Sonnenlichte eines neuen wissenschaftlichen Tages kennen wir Chemiker alle heute kein grösseres Glück, als wenn das, was wir mit Aufwendung aller Hilfsmittel der Wissenschaft erforscht haben, auch seine Anwendung zum Nutzen der Gesamtheit findet.

Zahllos sind die Beispiele, welche die Richtigkeit dieser Behauptung beweisen. Ist nicht aus den als absolut theoretisch und unverwertbar betrachteten mühevollen Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erdmetalle das Gasglühlicht hervorgegangen, eine der nützlichsten Errungenschaften der Neuzeit? Haben nicht die glänzenden, aber zunächst rein theoretischen Forschungen über den Acetessigester und seine Umsetzungen zur Synthese des Antipyrins und verwandter Heilmittel geführt? Und als dann die organische Chemie im Anschluss an die Studien über den Acetessigester die Malonsäure und ihre Ester als ähnlich reaktionsfähig erkannte, da haben auch diese Forschungen in der Fabrikation des Veronals ihre praktischen Früchte getragen. Die Claisensche Reaktion führte zur Darstellung der Jonone und die theoretische Durchforschung der Terpenreihe zur Fabrikation des Kamfers, des Terpineols und anderer nützlicher Substanzen.

Nicht immer folgt die nützliche Anwendung den wissenschaftlichen Errungenschaften so prompt nach, wie in den angeführten Beispielen. Es hat über 100 Jahre gedauert, ehe die Beobachtungen von Cavendish, der gewiss ein Theoretiker vom alten Schlage war, ihre technische Anwendung fanden, aber gefunden haben sie sie doch, und unsere modernen Chemiker sorgen schon dafür, dass ihre Entdeckungen noch bei ihren Lebzeiten auch technisch zu Ehren kommen. Die Röntgenstrahlen und das Radium und alles, was mit ihnen zusammenhängt, stehen heute nicht nur im Brennpunkte des theoretischen Interesses, sondern haben auch ihre praktische Anwendung schon gefunden, und wenn uns Herr Moissan bei Gelegenheit des Berliner Kongresses das Natriumhydrür als neuestes Ergebnis seiner wissenschaftlichen Forschungen vorführen konnte, so wissen wir heute schon, dass die Metallhydrüre dazu berufen sind, auch technisch ebenso wichtig zu werden, wie es eine frühere Entdeckung unseres berühmten französischen Fachgenossen, das Calciumcarbid, bereits geworden ist.

Es wäre kaum notwendig gewesen, alles dies auszuführen, um zu beweisen, dass die Bezeichnung dieser Kongresse als solche für angewandte Chemie keine Beschränkung bedeutet. Weit davon entfernt, eine solche zu befürworten, glaube ich vielmehr, dass wir bezüglich der Arbeit, die wir leisten wollen, uns sehr wohl eine immer zunehmende Erweiterung erlauben dürfen.

Der Arbeitsplan unserer Sektionen beruht im wesentlichen auf der organisatorischen Tätigkeit des IV. Internationalen Kongresses zu Paris 1900 Mit Recht hat das damalige Komitee uns ans Herz gelegt, die Sektionen so wie sie damals geschaffen worden sind, beizubehalten, wie es ja auch in den folgenden Kongressen geschehen ist. Ich möchte sogar befürworten, dass in Zukunft die Zerlegung einzelner Sektionen in Subsektionen, wie sie in einzelnen Fällen notwendig geworden ist, nicht zu weit getrieben wird. Wir dürfen nicht in einen krassen Spezialismus verfallen, der nur zu leicht zur wissenschaftlichen Atrophie führt.

Wohl aber dürfen wir unseren Kongressen von Schritt zu Schritt neue Sektionen angliedern, welche Wissensgebieten gewidmet sind, in denen die chemische Erkenntnis eine Rolle spielt und zur Geltung gebracht werden muss, Sektionen, die als Pioniere tätig sein sollen, um der Chemie immer neue Geltungsbereiche, immer neue Arbeitsgebiete zu erobern.

In glücklichster Weise ist dieser Gedanke auf dem Berliner Kongress durch Angliederung der Sektion XI verwirklicht worden, welche gewerbliche und rechtliche, mit der chemischen Arbeit zusammenhängende Fragen klären und sichten soll und sich sowohl in Berlin als auch hier in Rom durch besonders eifrige Arbeit ausgezeichnet hat.

Lassen Sie uns den Gedanken weiter führen, indem wir, noch ehe dieser Kongress zu Ende geht, eine weitere neue Sektion gründen, welche hoffentlich beim nächsten Kongress ins Leben treten und erspriessliche Arbeit leisten wird. Sie haben gewiss schon erraten, welchem Zweige des Wissens diese zukünftige Sektion XII gewidmet sein soll: Der Geschichte der Chemie und der chemischen Technik.

Hier in Rom, wo vergangene Jahrtausende lebendig werden und uns sichtbar umschweben, ist der Platz, uns zu erinnern, dass wir viel zu wenig von alledem wissen, woraus schliesslich unsere Chemie entstanden ist.

Gerade so, wie die allgemeine Weltgeschichte bis vor kurzem nur eine Geschichte der Könige und ihrer Kriege war und erst jetzt mühsam zu einer Geschichte der Menschen und ihrer Zivilisation ausgestaltet wird, gerade so ist unsere bisherige Geschichte der Chemie nur eine Geschichte mehr oder weniger glücklicher philosophischer Systeme und nicht eine Geschichte der angewandten Chemie. Und doch bin ich der Ansicht, dass für, uns, die wir in unserer Wissenschaft leben und weben, die mumifizierten Theoreme der Phlogistiker und Iatrochemiker weit weniger Bedeutung haben, als die Frage, wie die alten Aegypter, Griechen und Römer, wie das Cinquecento und das Nürnberger Handwerk, wie Ostasien und Peru ihre Ziegel und Töpfe geformt und gebrannt, ihre Fasern gesponnen und gefärbt, ihre Felder bebaut und ihre Nahrungsmittel zubereitet haben.

Nicht nur die göttlichen Werke einer entschwundenen Kunst, nein, auch diese bescheideneren Reliquien der Menschen, die vor uns waren und in ihrer Weise angewandte Chemie getrieben haben, sind noch auf den klassischen Böden alter Kulturen auszugraben.

Der Beruf chemischer Archäologen und Etnographen ist noch zu schaffen, sorgen Sie dafür, dass sie aus unseren Kongressen hervorgehen!

An Sie, unsere italienischen Kongressmitglieder und gastlichen Wirte, richte ich die Bitte, für den nächsten Kongress ein reiches Material vorzubereiten, welches Sie der neuen XII. Sektion als Erstlingsfrucht ihrer Arbeit überweisen. Sie leben auf dem klassischen Boden einer tausendjährigen Industrie. Bei Ihnen wurde die Orseille erfunden, bei Ihnen schuf ein Della Robbia die Meisterwerke der Fayence. In Ihrer Lagunenstadt Venedig fanden die Künste von Byzanz ihre Zuflucht, als die goldene Stadt am Bosporus in Flammen aufging. Bei Ihnen lebte Plictho, in Ihrem Lande ruht der heilige Ambrosius, dessen Gewand uns die erste Kunde gibt von der Verwendung des Indigos im Abendlande. Ihre Tempel und Ihre toten Städte, Ihre Chroniken, Archive und Museen müssen noch zahlloses Material enthalten, das zu wissen uns not tut.

In den Thermen des Caracalla, jener wunderbaren Trümmerstätte, die uns Kunde gibt von einer längst entschwundenen unerhörten künstlerischen Pracht und technischen Leistungsfähigkeit, ranken sich heute die blühenden Rosen empor an den gigantischen Resten dieses Riesenbaues und überschütten uns mit dem Duft und Liebreiz ihrer holden Blütenpracht.

So soll sich auch die junge, kraftvolle Pflanze unserer Kongresse emporranken an dem Riesenbau der ganzen menschlichen Kultur der Gegenwart und Vergangenheit. Für jeden Zweig der geistigen Tätigkeit des Menschen sollen diese Kongresse das Eingreifen chemischer Erkenntnis nachweisen, hervorheben und zum Bewusstsein bringen. Sie sollen das Bindeglied

bilden zwischen dem stillen Laboratorium des Forschers und dem rastlosen Getriebe der Gesamtarbeit der ganzen Welt.

Wenn es mir gelungen ist, Sie davon zu überzeugen, dass dies, und nichts Geringeres, die Aufgabe und das Ziel unserer Kongresse ist, dann brauche ich nicht zu bedauern, dass es mir nicht vergönnt war, Ihnen heute ein bescheidenes Ergebnis meiner eigenen experimentellen Arbeit zur Kenntnisnahme vorzulegen.

Als Erholungstag schob sich zwischen die Tagungen der Sonntag mit seinen Ausflügen in die schöne Gebirgsumgebung Roms. Jupiter pluvius, der sonst den Kongress recht unfreundlich behandelte, hatte an diesem Tage ein Einsehen, so dass der schöne Tag insbesondere den vielen Kongressmitgliedern in angenehmster Erinnerung sein wird, die den Besuch von Tivoli und den festlichen Empfang in der Villa d'Este dort mitgemacht haben.

An das Ende des Kongresses schlossen sich noch zwei sehr verlockende Exkursionen, 1. nach Sizilien, 2. nach Elba und den Borsäure-Soffioni.

Da die Gastfreundschaft des Königs die offiziellen Persönlichkeiten des Kongresses nach dem Schluss nochmals um sich versammelte, so mussten die Exkursionen leider so spät verlegt werden, dass sich die Beteiligung an ihnen mit den Semesterpflichten der deutschen Hochschullehrer nicht mehr vereinigen liess. Die Fahrt nach Elba wurde zudem durch einen Streik bei der Navigazione Italiana vereitelt.

Von dem Soffioni-Ausflug hören wir, dass er unter der vorzüglichen Führung von Professor Nasini ausserordentlich gelungen verlief. Etwa 40 Teilnehmer, darunter als einziger Reichsdeutscher Professor Mylius, dem wir diese Angaben verdanken, fuhren am 6. Mai per Bahn nach Livorno und wurden dort von der Stadt und ihren Behörden aufs feierlichste aufgenommen. Am nächsten Morgen fuhr man ins Gebirge bis zur Stadt Volterra, dann mit Wagen 16 km bis Castello Nuovo zu den Soffioni.

Die Besitzer, Graf de Larderel und Fürst Ginori-Conti, nahmen die Expedition aufs gastlichste auf, und sie, sowie Professor Nasini und Assistenten machten die Führer durch die Anlagen.

Die borsäurehaltigen Dampfstrahlen treten dort bis zu 180° heiss und bis zu 4 Atm. Druck teilweise in Gestalt von Geysirn, teilweise im Innern zahlreicher Lagunen und Sprudel zu Tage; sie dienen auch zum Teil den Dampfmaschinen als Triebkraft und ihre Wärme zum langsamen Verdampfen der kondensierten Wässer. Das Produkt dieser Anlage ist sofort reine kristallisierte Borsäure.

Den Beschluss des interessanten Tages bildete ein Pranzo im gastlichen Hause des Grafen und machte einen schönen Abschluss für den sonnigen Tag im toskanischen Gebirge, der allen Teilnehmern in schönster Erinnerung bleiben wird.

Eine umfassende wissenschaftliche Untersuchung Professor Nasinis wurde nicht nur den Teilnehmern der Exkursion überreicht, sondern gab auch den weniger glücklichen Kongressbesuchern, die jene Fahrt nicht mehr mitmachen konnten, durch Wort und Illustration einen vortrefflichen Ueberblick über diese merkwürdige, von der Natur selbst installierte Industrie.

Alles in allem machte der Kongress einen in jeder Hinsicht sorgfältig und vortrefflich vorbereiteten Eindruck. Sehr zweckmässig erschien eine negative Maassnahme, nämlich keine gemeinsamen Lokale festzusetzen. Man fand sich in kleineren Gruppen sehr bald zusammen und hatte dabei mehr an gegenseitiger Berührung, als es sonst wohl möglich gewesen wäre.

Unvergesslich wird vielen Mitgliedern der Sektion X ein improvisierter Kollegbesuch in der Studenten-Vorlesung unseres greisen jüngsten Ehrenmitgliedes Professor Cannizzaro bleiben. Mit jugendlicher Frische sprach der ehrwürdige Altmeister der theoretischen Chemie über die Halogenverbindungen des Kohlenstoffs, und seine Bemerkungen über das Ion Chlor, die reversible Reaktion zwischen Alkohol und Salzsäure und manche andere legten beredtes Zeugnis dafür ab, dass der fast 80jährige Klassiker die moderne Entwicklung unserer Wissenschaft mit wahrhaft jugendlicher Frische zu verfolgen weiss.

Für viel ehrende Gastfreundschaft hat der Kongress Dankesschulden, zuerst dem König selbst, dann der römischen chemischen Gesellschaft für den Begrüssungsabend, der Munizipalität Roms für den Empfang in den statuengeschmückten Prachträumen des Kapitols, ferner der Associazione artistica für einen höchst genussreichen Abend in ihrem gastlichen Hause und last not least dem Kongress-Komitee für das Gartenfest auf dem klassischen Boden des Palatin, dem leider Jupiter pluvius et tonans zum Schmerz aller Teilnehmer ein vorzeitiges jähes Ende bereitete, und für das Festbankett, über dessen Arrangement nur eine Stimme höchster Anerkennung herrschte.

Und noch viel liebenswürdige Gastlichkeit, von der kein offizielles Programm berichtet, haben wir ausländischen Gäste von den liebenswürdigen italienischen Fachgenossen in ihrem schönen Heimatland erfahren; dafür einen besonders herzlichen Dank abzustatten, wird mit dem Berichterstatter vielen deutschen Fachgenossen ein Bedürfnis sein. Und so klinge dieser Bericht aus mit diesem aufrichtigen Dank an die italienischen Freunde. R. A.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Société anonyme de métallurgie electrothermique, Paris. D. R.-P. Nr. 166562, Kl. 21h. Patentiert vom 9. 3. 04 ab, ausgegeben am 22. 12. 05. Verfahren und Einrichtung zur Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen mit geschlossenem Schmelzraum (Ofen). Zweck der Anordnung ist, dass das Schmelzgut, das in schrägen Kanälen und in dünner Schicht, also ohne die Kanäle ganz zu füllen, dem geschlossenen Schmelzraum zufliesst, von der Gicht ab während des Herabfliessens fortwährend den Strahlen des zum Schmelzen bestimmten Lichtbogens ausgesetzt ist, und somit allmählich vorgewärmt wird. Die Elektroden, zwischen denen der Flammenbogen spielt, stehen deshalb dicht vor der Einmündung der Zuführungskanäle. Die Strahlung wird durch die dem Schmelzgut entgegenströmenden Gase unterstützt. Fig. 153 zeigt den Ofen im Querschnitt. Der Ofen A steht auf der Unterlage B. Die Kammer a wird von der Sohle b, dem Deckengewölbe c und zwei vertikalen Seitenwandungen eingeschlossen. Auf den beiden offenen Seiten münden die Beschickungskanäle e ein. Der Boden derselben, f, besteht am besten aus Kalkstein, die Sohle des Ofenraums b dagegen aus Sand. Die geneigten Sohlen der Beschickungskanäle sind mit feuerfesten Platten h bedeckt. Die Elektrodenpaare i, von denen in der

Zeichnung nur je eine Elektrode sichtbar ist, sind an der Eingangsstelle mit Kühlschlangen *j* umgeben. Die Decke *c* der Kammer besteht aus zwei Gewölben; das innere, c^1, besteht aus Graphitplatten, das äussere,

Fig. 153.

c^2, aus feuerfesten Ziegeln. Zwischen beiden ist eine Luftschicht c^3. Auch die Beschickungskanäle sind doppelt gedeckt; die innere Decke k^1 besteht aus feuerfesten, die äussere k^2 aus gewöhnlichen Ziegeln. Die Gase steigen in den Beschickungskanälen auf und verlassen den Ofen durch die Schornsteine *l* mit Regelungsklappen *m*. Die eigentliche Gicht ist durch Ziehtüren *c* geschlossen. *p* sind Tische für das zuzuführende Erz, bei *q* liegt die Abstichöffnung für das Metall, bei *r* diejenige für die Schlacke. *s* (am Schornstein) ist eine Graphiteinlage, von Kühlwasser durchflossen; das soll Formänderungen des Ofens verhindern. Die Neigung des Beschickungsrohres muss dem Zustand des Gutes angepasst sein, damit dasselbe gleichmässig und ohne Stauung fortschreitet. Das dürfte ein wesentlicher Nachteil dieses Ofens sein, da man so nur ganz gleichmässiges Material verarbeiten kann. Auch ist zu befürchten, dass das Material auf seinem Wege zu grösseren Klumpen zusammenbackt und somit das gleichmässige Fortschreiten illusorisch macht. Ueberhaupt ist der ganze Ofen zu wenig zugänglich. H. D.

Gustave Gin-Paris. D. R.-P. Nr. 169208, Kl. 40c. Patentiert vom 2. 8. 02 ab, ausgegeben am 2. 4 06. Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden **Zinkerzen**. Will man nur *Pb* und *Ag* reduzieren, während das *Zn* in der Schlacke bleiben soll, so müsste man nur so viel Kohle zusetzen, wie gerade für die Reduktion des *Ag* und *Pb* genügt. Im Schachtofen ist das schwierig, weil doch auch zur Aufrechterhaltung der Wärme Kohle vorhanden sein muss. Die vorliegende Erfindung besteht nun darin, dass die Reduktion in einem luftdicht geschlossenen elektrischen Ofen vorgenommen wird, in dem die genaue Dosierung des Kohlezuschlages möglich ist, da die Wärme von der Elektrizität geliefert wird. H. D.

R. P. Pictet-Wilmersdorf. D. R.-P. Nr. 169564, Kl. 12i. Patentiert vom 6. 2. 00 ab, ausgegeben am 2. 4. 06. Verfahren zur **Trennung** der Bestandteile der **flüssigen Luft**. Das recht langatmig beschriebene Verfahren ergibt sich leicht aus der Fig. 154. Flüssige Luft strömt stufenweise in einem aus Holz bestehenden Zylinder *G* abwärts, in dem sie durch Ueberlaufen von der Schale J^1 nach J^2 nach J^3 .... bis J^n herabgeht. Jede Kammer kann durch die Klappenventile M^1, M^2, M^3 .... von den anderen abgeschlossen werden; die Klappenventile verhindern nicht das Ueberfliessen der Flüssigkeit,

Fig. 154.

sondern nur das Vermischen der in den einzelnen Kammern durch Verdampfung entstehenden Gase.

In den Schalen $J^1 \ldots J^n$ liegt eine Metallrohrschlange W. In diese wird Luft von einer der Verflüssigungstemperatur nahen Temperatur und von 2 bis 3 Atm. Druck eingelassen. Dieselbe verflüssigt sich in dem Rohr W sofort und gibt dabei Wärme ab, durch die die Verdampfung der auf den Schalen J befindlichen flüssigen Luft bewirkt wird. Die in W entstandene flüssige Luft wird durch die Filter L von Kohlensäure befreit, durch N abgelassen und in den Betrieb eingeführt. Um die unvermeidlichen Kälteverluste zu umgehen, wird von Zeit zu Zeit anderweitig hergestellte flüssige Luft zugeführt. In der oberen Schale entwickelt sich fast reiner Stickstoff, in den nächst tieferen Stickstoff von fortschreitend geringerer Reinheit, in der letzten Schale J^n destilliert sehr reiner Sauerstoff ab (?). H. D.

Israel Jegor Bronn-Wilmersdorf. D. R.-P. Nr. 170645, Kl. 21 h. Patentiert vom 21. 5. 04 ab, ausgegeben am 8. 5. 06. **Elektrisch heizbare Vorrichtung zum Erhitzen, Konzentrieren, Destillieren und Ueberhitzen von Flüssigkeiten und Gasen unter Verwendung kleinstückiger Widerstandsmasse (Kryptolofen).** Die Flüssigkeiten oder Gase sollen zickzackförmig oder spiralförmig durch verschiedene konzentrische Gänge gehen, deren Seitenwandungen aus Kryptol bestehen und elektrisch geheizt werden. Die Erhitzung wird um so stärker, je mehr die Beschickung in das Innere des Ofens gelangt, so dass eine ganz allmähliche Erwärmung stattfindet. Bei dem in Fig. 155 u. 156 dargestellten Verdampfungsapparat tritt die Flüssigkeit in a ein und fliesst durch die Kanäle b^1 bis b^4, dann aus dem Mittelraum b^5 durch d ab. Wie man in Fig. 156 sieht, stehen die Kanäle durch die Lücken c^1 bis c^4 in Verbindung. Boden und Wandungen der Kanäle können aus beliebigem Material bestehen, nur die Kryptolfüllung der Zwischenwände muss natürlich von nicht leitendem Material von den Wänden, falls dieselben aus Metall bestehen, getrennt sein. Die Räume e^1 bis e^4 enthalten pro Volumeinheit gleiche Mengen Kryptol und bilden parallele Stromkreise, in denen alle Zuführungen f^1 an einen und f^2 an den anderen Pol angeschlossen sind. Da die Ringe e nach innen hin kürzer werden, erhalten sie so um so mehr Strom, je weiter sie nach innen liegen, und die inneren werden heisser. Unterstützt wird dies dadurch, dass innerhalb eines einzelnen Heizringes mehr Stromlinien an der Innenseite als an der Aussenseite verlaufen, nicht nur wegen des kleineren Weges an der inneren Peripherie, sondern auch deshalb, weil die Innenseite von heisserer Flüssigkeit bespült wird, als die Aussenseite, und somit das auf der Innenseite liegende Material wegen des positiven Temperaturkoëffizienten des Kryptols besser leitet als das an der Aussenseite liegende. Die Innenperipherie bekommt somit sehr viel mehr Stromlinien als die äusseren. Fig. 157 u. 158 stellen die einfachste Form des Ofens vor, in der nur die letztgenannten Erscheinungen die höhere Erwärmung

Fig. 155.

Fig. 156.

Fig. 159.

Fig. 157.

Fig. 160.

Fig. 158.

des inneren Teiles verursachen. Fig. 159 u. 160 zeigen einen Ofen, in dem die Flüssigkeit durch Ueberlaufrohre *c* von einem Behälter zum anderen fliesst. Hier ist die Stromzuführung eine etwas andere. H. D.

Firma E. Merck-Darmstadt. D. R.-P. Nr. 170351, Kl. 12i. Patentiert vom 9. 3. 05 ab, ausgegeben am 30. 4. 06. Verfahren zur Darstellung von **Baryumsuperoxydhydrat** aus Baryumsuperoxyd. Lässt man Lösungen von Baryumhydrat auf das Baryumsuperoxyd bei 50° einwirken und rührt, so scheidet sich leicht zersetzliches Hydrat ab, das für die H_2O_2-Darstellung sehr geeignet ist. H. D.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Einspruchsfrist bis 15. Juli 1906.

Kl. 21b. Pflüger-Akkumulatorenwerke, Akt.-Ges., Berlin. Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen Massestücken mittels eines als gemeinsame Hülle dienenden Bleches zusammenzusetzen, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle mittels zusammendrückbarer Auflagen von bogen- oder ringförmigem Querschnitt in doppel-T-förmige, zwischen benachbarte Massestreifen liegende Einlagen eingefalzt wird.

Kl. 21b. F. Protz, Urfahr, Linz. Galvanische Batterie mit Einrichtung zur Wiederbelebung der wirksamen Bestandteile, die durch eingeleitete Gase in die Batterie selbst erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass die von einem unterhalb der Elementengruppen angeordneten Ofen erzeugten regenerierenden Gase durch zwei voneinander gesonderte, die Batterie durchziehende Kanalsysteme den die zu regenerierenden Bestandteile enthaltenden Abteilungen zugeführt werden. Diese Kanäle werden zweckmässig auch zur Aufnahme der Rohrleitungen für die Erregerflüssigkeit verwendet. Die einzelnen Gruppen der Elemente liegen auf wagerechten Lamellen auf, welche lotrechte, mit Schlitzen versehene Lamellen durchdringen und mittels Muttern, welche auf die als Schraubenbolzen ausgebildeten Enden der wagerechten Lamellen aufgeschraubt sind, zusammengehalten werden.

BÜCHERSCHAU.

Logarithmische Rechentafel für Chemiker u. s. w. Von Prof. Dr. **F. W. Küster**-Charlottenburg. 6. Auflage. 100 Seiten. Verlag von Veit & Co., Leipzig. 1906. Preis in Leinwand geb. 2 Mk.

Die Auflagen dieses nützlichen Büchleins folgen sich bereits seit zwei Jahren in einjährigen Zwischenräumen, und dieser flotte Konsum dokumentiert aufs eindringlichste die wohlverdiente Beliebtheit und Unentbehrlichkeit der Tafeln. Inzwischen ist ja auch die Einigkeit über die Atomgewichtsbasis $O = 16$ so gut wie völlig errungen, und es soll dem vorliegenden Werkchen dankbar gedacht werden, dass es einen grossen Anteil hieran sich in aller Stille verdient hat. Die neue Auflage ist wesentlich unverändert. Die bevorstehenden grösseren Aenderungen in der internationalen Atomgewichtstabelle sollen in der nächstjährigen Auflage verarbeitet werden, und der Verf. stellt für diese auch noch andere Erweiterungen in Aussicht. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Die Wissenschaft, Nr. 12: Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. Von G. Jäger. 121 S. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geb. 4,10 Mk.

Neue gesetzliche Vorschriften betreffend Calciumcarbid und Acetylen in Deutschland, Oesterreich und Schweiz. Von J. H. Vogel. 113 S. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 2,40 Mk., geb. 3,40 Mk.

Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse. Von Julius Thomsen, übersetzt von J. Traube. 382 S. Verlag von Enke, Stuttgart. 1906. Preis 12 Mk.

Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Von F. Osmond, aus dem Französischen übersetzt von Heurich. 36 S. mit 10 Tafeln. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 3 Mk.

Zollhandbuch für die elektrotechnische Industrie. Von R. Burnes. I. Band: Europa. Verlag von Hachmeister & Thal. 1906. Preis 5 Mk.

Bredigs Handbuch III: Maschinenkunde für Chemiker. Von Ihering. 396 S. mit 352 Figuren und 7 Tafeln. Preis geh. 14 Mk., geb. 15 Mk. — IV: Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. Von J. P. Kneuen. 244 S. mit 104 Figuren. Preis geh 13 Mk., geb. 14 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Leipzig. Geheimrat Prof. Dr. W. Ostwald wurde zum foreign associate der National Academy of Sciences of the United States of America ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 1004. Goldschmidt, jetzt: Breslau 8, Klosterstr. 10.
„ 1026. Pohl, jetzt: Central-Laboratorium der A.-G. zu Stolberg (Rheinland).
„ 1048. Soller, jetzt: Winterthur, Schwalmenacker 14.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 29. Juni 1906. Nr. 26. (S. 441—456.)

BETRACHTUNGEN ÜBER DAS DIAMANTPROBLEM.

Von *Adolf Koenig*.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

Die Frage nach der gegenseitigen Beständigkeit und Verwandelbarkeit der verschiedenen Formen des Elementes Kohlenstoff und damit nach der Möglichkeit der künstlichen Darstellung von Diamant ist heute wieder aktuell geworden. Theorie und Experiment haben gleichen Anteil daran.

Während viele Forscher lediglich die geologischen Reaktionen nachzuahmen suchen, die zur Bildung des Diamanten geführt haben, tritt in neuerer Zeit die rein physikalisch-chemische Seite des Problems mehr in den Vordergrund.

Ein sehr klares Bild unserer diesbezüglichen Kenntnisse entwirft Roozeboom[1]). Die mit einiger Reserve ausgesprochene Vermutung, dass Kohlenstoff einen Fall von Pseudomonotropie darstellt, stützt sich auf folgende Beobachtungen:

1. bei Temperaturen über 1000° C. scheint Graphit allein stabil zu sein[2]);

2. aus den Verbrennungswärmen bei 18° C. für Diamant und Graphit (94300 und 94800 cal pro Grammatom[3])) ergibt sich für diese Temperatur eine Umwandlungswärme von 500 cal;

3. aus der Differenz der spezifischen Wärmen[4]) folgt, dass diese Wärmeabsorption beim Uebergang von Diamant in Graphit mit steigender Temperatur noch zunimmt, nach der Formel:

$$\frac{dq}{dT} = c_g - c_d > 0$$

(q = Umwandlungswärme, c_g = spezifische Wärme des Graphits, c_d = spezifische Wärme des Diamants).

„Danach scheint also Diamant oberhalb 1000° C. eine metastabile Form zu sein, die sich unter Wärmeabsorption umwandelt; ein eventueller Umwandlungspunkt könnte nur bei niedrigeren Temperaturen liegen.

Ob ein solcher Punkt unterhalb 1000° C. existiert und wo, ist aber nicht zu entscheiden. Graphit und Diamant zeigen dann keine Umwandlung; ihre Dampftension ist unmessbar klein, und Lösungsmittel unterhalb 1000° C. sind nicht bekannt, so dass es unsicher bleibt, ob bei niedrigeren Temperaturen Graphit noch die stabile Form ist oder irgendwo bei einem Umwandlungspunkt in Diamant übergehen könnte."

Roozebooms Anschauung ist durch die neuesten Arbeiten von Schenck[1]) und Smits[2]) bestätigt und erweitert worden. Auf dem Umweg des $CO - CO_2$-Gleichgewichtes in Berührung mit Kohlenstoff und einer Kontaktsubstanz (*Ni, Co, Fe*) wurden die relativen Dampfspannungen von amorpher Kohle, Diamant und Graphit ermittelt, und es ergab sich folgendes Verhältnis:

Temperatur in ° C.	p_{amorph} :	$p_{Diam.}$:	$p_{Graphit}$
500	3,7	1,8	1
550	4,1	2,4	1
600	5,2	4,1	1
641	5,4	4,2	1

Also auch bei 500° C. ist Graphit noch die beständigste Form; der hypothetische Umwandlungspunkt liegt bei Temperaturen, bei denen der Kohlenstoff seine ganze Reaktionsfähigkeit verloren hat; seine Existenz ist für das Problem der Diamantdarstellung ohne Bedeutung. Bei allen Temperaturen bis herunter in das Gebiet völliger Indifferenz ist Diamant die labile, Graphit die stabile Form kristallisierten Kohlenstoffes.

Wir wissen zwar, dass sich der Umwandlungspunkt mit dem Druck verschiebt, nach der Formel:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{q}(V_g - V_d)$$

(T = Umwandlungstemperatur, q = Umwandlungswärme pro Gramm, p = Druck, V_g = spezifisches Volum des Graphits, V_d = spezifisches Gewicht des Diamants), es müssten aber ungeheure Drucke aufgewendet werden, um den Umwandlungspunkt bis in ein Gebiet grösserer Reaktionsfähigkeit zu verschieben, wie folgende kleine Rechnung zeigt: bei 18° C. ist

$$q = \frac{500}{12} = \text{etwa } 42 \text{ cal},$$

$$V_g = \frac{1}{2{,}2}, \quad V_d = \frac{1}{3{,}5}.$$

1) D. heterog. Gleichgew. v. Standp. d. Phasenlehre, Heft 1, S. 180.

2) Moissan, der elektrische Ofen, deutsch von Zettel; Fitz-Gerald, Künstlicher Graphit (in Monographieen f. angew. Elektroch.).

3) Berthelot und Petit, A. ch. [6] **18**, 93, 99; Compt. rend. **108**, 1144 bis 1148 (1889).

4) 0,1604 u. 0,1128 bei 10,7° C. Differenz $c_g - c_d$ positiv gefunden im Temperaturintervall — 50 bis +980° C. Siehe Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, physikalisch-chemische Tabellen.

1) Schenck und Heller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2139 (1905).

2) A. Smits, ebenda **38**, 4027 (1905).

Wäre hier der Umwandlungspunkt für Atmosphärendruck, so würde unsere Gleichung lauten:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{291 \cdot 12}{500}\left(\frac{1}{2,2} - \frac{1}{3,5}\right) \cdot \frac{24,18}{1000}$$ [1]

und ihre Auflösung ergibt:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}0285^0$$ Temperaturerhöhung pro Atmosphäre Drucksteigerung

und

$$\frac{dp}{dT} = 35{,}07$$ Atmosphären pro Grad Temperaturerhöhung.

Bliebe dieser Koëffizient über ein gewisses Temperaturintervall annähernd konstant, so wären für eine Erhöhung des Umwandlungspunktes um 300^0 C. schon über 10000 Atmosphären erforderlich.

Es fragt sich nun, wie die bei allen höheren Temperaturen sicher instabile Form Diamant überhaupt entstehen kann.

Allgemeine Bedingung für das Auftreten unbeständiger Formen eines polymorphen Stoffes ist, dass ihr Kristallisationsvermögen (Kernzahl) und ihre Kristallisationsgeschwindigkeit grösser sind als die gleichen Eigenschaften der stabilen Form, und dass Kernzahl und Geschwindigkeit der Umwandlung genügend klein sind[2].

Bei allen drei Darstellungsmöglichkeiten:

I. Kristallisation aus dem Schmelzfluss,
II. Kondensation der Dämpfe,
III. Ausscheidung aus Lösungen

begünstigt schnelle Abkühlung meist das Auftreten der labilen Formen, da ihre Umwandlungsgeschwindigkeit dann klein ist. Allzu rasche Abkühlung verhindert indes jede Kristallisation, wir erhalten dann je nachdem eine glasig amorphe Schmelze, amorphen Staub oder eine amorphe, resp. kolloïdale Fällung.

I. Die erste Methode ist bei Kohlenstoff schwer anwendbar, da er bei Atmosphärendruck nicht schmilzt, sondern bei etwa 3600^0 C.[3] verdampft; das Sublimat ist Graphit[4]. Durch Erhitzung unter Druck die Kohle zum Schmelzen zu bringen, haben Majorana[5] und A. Ludwig[6] versucht. Ersterer erzeugt den hohen Druck durch eine Schiesspulverexplosion, letzterer durch elektrische Erhitzung in mit Wasserstoff gefüllter Stahlbombe. Beide behaupten, bei rascher Abkühlung (Ludwig lässt aus einem Reservoir Wasser unter 2000 Atmosphären Druck einspritzen) Diamant erhalten zu haben; doch fehlen weitere Bestätigungen dieser Erfolge.

II. Die Beschaffenheit des sublimierten Kohlenstoffes ist unter anderen von Moissan und Berthelot untersucht worden. Moissan erhitzt ein Kohlerohr bei Atmosphärendruck elektrisch mit einem Strom von 2000 Ampère bei 80 Volt auf hellste Weissglut. Nach dem Erkalten findet er das Rohrinnere mit einem Filz von feinem Graphit erfüllt.

Zur Untersuchung des bei relativ niedriger Temperatur sublimierten Kohlenstoffes bediente sich Berthelot[1] ausgebrannter elektrischer Glühlampen und fand, dass sowohl Glühfäden, als der schwarze Beschlag an der Glaswand sich ohne Rückstand im Brodieschen Oxydationsgemisch (HNO_3 und $KClO_3$) auflösten, also weder Graphit, noch Diamant enthielten. Diese Versuche können indes keinen Anspruch auf grosse Beweiskraft erheben, denn das benutzte Material war von mehr als zweifelhafter Qualität. Gut bei der Fabrikation ausgeglühte Lampen schwärzen sich bekanntlich fast gar nicht, und der bräunlich-schwarze Anflug kann ganz wohl ein teerartiges Zersetzungsprodukt von Resten schwerer Kohlenwasserstoffe sein, die im Glühfaden verblieben.

In die gleiche (zweite) Kategorie von Versuchen gehören auch alle, die sich mit der Zersetzung gasförmiger C-Verbindungen befassen, denn auch hier können wir von einer Kondensation sprechen.

Hier zeigen sich nun neue Schwierigkeiten: der Kohlenstoff fällt in der Regel nicht rein aus. Insbesondere scheint es beinahe aussichtslos, aus Wasserstoffverbindungen H-freien Kohlenstoff zu erhalten, und Moissan[2] hat bei Durchprüfung aller technischen Methoden der Russdarstellung durchweg diese Erfahrung gemacht.

Ein neues Verfahren zur Erzeugung von sehr reinem Kohlenstoff bespricht A. Frank[3]. Das Auftreten teerartiger Verunreinigungen wird durch Koppelung zweier Reaktionen möglichst vermieden. Aus Acetylen und Kohlenoxyd, resp. Dioxyd:

$$C_2H_2 + CO = 3\,C + H_2O,$$
$$2\,C_2H_2 + CO_2 = 5\,C + 2\,H_2O$$

erhält man Russ, aus Carbiden bei Temperaturen, die 1600^0 C. nicht übersteigen, Graphit:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3\,C$$

(Umkehrung des Carbidprozesses).

Frank hofft, auf diesem Wege unter geeigneten Druck- und Temperaturverhältnissen auch Diamant zu erhalten.

1) Umrechnungsfaktor auf gleiche Maasse: Liter und Atmosphäre.
2) Roozeboom, l. c. S. 163.
3) Violle, Compt. rend. **120**, 868.
4) Moissan, Compt. rend. **119**, 776 (1894).
5) Ref. in Z. f. Elektroch. **4**, 392.
6) „Die Schmelzung der Kohle“, Z. f. Elektroch. **8**, 273.

1) Comp. rend. **137**, 589 (1903).
2) „Der elektrische Ofen“; Erhitzung von Petroleum, Acetylen u. s. w.
3) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1733 (3. Dez. 1905).

Hier sei daran erinnert, dass Maumené[1]) in dem bei der Acetylendarstellung zurückbleibenden Kalkbrei Diamant gefunden haben will.

Niewerth[2]) will die Reaktion:

$$CS_2 + 2\,Hg = C + 2\,HgS$$
(Dampf)

zur Darstellung von Diamant benutzen und gibt an, dass bei richtiger Leitung des Prozesses die Diamanten wachsen; Genaueres hat er aber darüber noch nicht verlauten lassen.

Die Zersetzung des Kohlenoxyds ist viel studiert worden, zunächst von Deville[3]), ausführlicher von Boudouard[4]), Baur und Glaessner[5]), Smits und Wolff[6]), Schenck und Zimmermann[7]). Als besonders energische Katalysatoren für die an sich äusserst träge Reaktion:

$$2\,CO = C + CO_2$$

erwiesen sich die Metalle *Ni*, *Co*, *Fe* in feiner Verteilung auf Bimsstein. Der zur Ausscheidung kommende Kohlenstoff wurde ursprünglich für amorph angesehen; nach den Gleichgewichtsmessungen von Schenck und Heller[8]) (CO und CO_2 neben *Fe*, *FeO* und *C* als Diamant, Graphit und amorphe Kohle) aber scheint er mit Graphit identisch zu sein. Der Katalysator beschleunigt wahrscheinlich nicht nur die Zersetzung des Kohlenoxyds, sondern auch die Umwandlung des ausgeschiedenen *C* in seine stabilste Modifikation, Graphit[9]). Ohne Katalysator findet, wie gesagt, die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen praktisch nicht statt. Bei Hellrot- bis Gelbglut hat wohl Deville eine Zersetzung beobachtet, doch ist es noch fraglich, ob hier nicht auch Katalyse (durch die Porzellanrohrwand) vorlag.

III. Es erübrigt noch, auf die dritte Darstellungsmethode von Kohlenstoff (durch Ausscheidung aus Lösungen) kurz einzugehen. Moissan bespricht sie ausführlich in seiner Monographie „Der elektrische Ofen", und seine aus rasch gekühlten Eisenschmelzen erhaltenen Diamanten sind allbekannt.

Aehnliche Versuche, nur mit anderer Erhitzungsweise, haben A. Ludwig[10]) und H. Hoyermann[11]) ausgeführt. Ludwig arbeitete mit Widerstandserhitzung in seinem patentierten[12]) Druckapparat, Hoyermann liess Thermitmischungen mit Graphitzusatz abbrennen und untersuchte nach dieser Methode eine Reihe von Metallen auf ihre Fähigkeit, Kohlenstoff aufzulösen und beim Erkalten als Diamant auszuscheiden. Positive Resultate werden angegeben für folgende Metalle: *Fe*, *Li*, *Ag*[1]), *Ti*.

C. V. Burton[2]) teilt mit, dass eine etwa einprozentige *Ca—Pb*-Legierung eine kleine Menge *C* zu lösen vermag, die bei Zersetzung der Legierung durch überhitzten Wasserdampf auskristallisiert und sich in der Kalkkruste vorfindet. Je nach der Zersetzungstemperatur erhält man Graphit (bei Hellrotglut) oder Diamant (Dunkelrotglut).

Was die Versuche von Friedländer[3]) und von Hasslinger[4]) mit Silikatschmelzen betrifft, so kann ich mich mit ihrer Erwähnung begnügen; zur theoretischen Klärung des Problems haben sie trotz ihrer hübschen Resultate wenig beigetragen.

Wie ersichtlich, ist die letzte Methode, die Kristallisation aus Lösungen, noch die erfolgreichste gewesen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es uns nur noch an dem richtigen Lösungsmittel fehlt, das die Hauptmenge des Kohlenstoffes unter Dunkelrotglut ausschiede, während es selbst noch flüssig bliebe, um grosse künstliche Diamanten darstellen zu können.

Herr E. Baur hat anlässlich einer kritischen Besprechung[5]) der Arbeiten von Schenck[6]) und Smits[7]) auf die Möglichkeit hingewiesen, aus *CO* Diamant darzustellen. Bei der spontanen Zersetzung des *CO* entsteht nach Deville „schwarze Kohle", bei der durch ein Eisenmetall angeregten nach Schenck Graphit. Da nun Diamant und amorphe Kohle in Schencks Versuchsanordnung höhere Gleichgewichtsdrucke ($P = p_{CO} + p_{CO_2}$) ergeben als Graphit, und ein Zurückgehen dieser Werte auf die für Graphit charakteristischen nicht beobachtet worden ist, so ist jedenfalls die Umwandlungsgeschwindigkeit der einzelnen *C*-Arten in dem untersuchten Temperaturintervall (400 bis etwa 700° C.) sehr klein, trotz der Anwesenheit des Katalysators. Danach ist es, wie Baur meint, theoretisch wohl denkbar, dass bei Kompression des mit *Fe*, *FeO* und Diamant im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisches Kohlenstoff in Form von Diamant sich ausscheidet.

1) Ref. in Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 550.
2) Notiz in Chem.-Ztg. 1903, 155.
3) Compt. rend. **59**, 873; **60**, 317.
4) „Equilibres chimiques", A. ch. [7] **24**, 5 bis 85.
5) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 354 (1903).
6) Ebenda **45**, 198 (1903).
7) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, I, 1231 (1904).
8) Ebenda **38**, 2132, 2139 (1905).
9) Die Annahme des intermediären Auftretens einer labilen Form ist nicht notwendig.
10) Chem.-Ztg. **25**, II, 979 (1901).
11) Ebenda **26**, I, 481 (1902).
12) D. R.-P. Nr. 130560; engl. Pat. 16908 (1900).

1) Moissan erhielt mit *Ag* nur ein einziges Mal Diamant.
2) Nature **72**, N. 1869. 397 (August 1905).
3) Verh. d. Ver. Bef. d. Gewerbefl. 1898; Chem. Centralblatt **98**, II, 225.
4) Wiener Monatshefte **23**, 817; **24**, 633.
5) Z. f. Elektroch. **12**, 122 (1906).
6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2132, 2139 (1905).
7) Ebenda **38**, 4027 (1905).

Hierzu ist zu bemerken: Wenn dieser Fall realisierbar wäre, so könnte er es auch ohne Zuhilfenahme eines Eisenmetalles als Katalysator sein, allein durch die anregende Wirkung des Diamanten, die freilich energischer sein müsste als der Einfluss der Umgebung (Gefässwand).

Nach dieser Richtung habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Le Blanc im vorigen Sommer einige orientierende Versuche angestellt, die allerdings erfolglos geblieben sind; vielleicht ist aber eine kurze Mitteilung darüber von Interesse, als Wink für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet.

Die Versuchsanordnung wurde möglichst einfach gewählt. Reines CO durchstrich in langsamem Strome ein im Heraeus-Ofen auf etwa 1000° C. erhitztes glasiertes Porzellanrohr, das bis zur Mitte mit Graphit (in langen Schiffchen) gefüllt war. Die Temperatur wurde nach Le Châtelier mit Platin-Platinrhodium-Thermoelement und Galvanometer gemessen.

Unter 1000° C. geschah nichts; bei Anwendung höherer Temperatur (bis 1250° C.) zeigte sich ein Ring von schwarzer Kohle, etwa 14 cm vom Ende des Rohres; die Temperatur betrug dort etwa 80° C. weniger als in der Mitte. Nach Boudouard sind bei 925° C. 97% CO und 3% CO_2 neben C im Gleichgewicht. Angenommen, dieses Gleichgewicht würde an der Stelle des C-Ringes erreicht, während das CO bis dorthin nahe 100 prozentig ist, so ergibt eine kleine Ueberschlagsrechnung auf 30 Liter Gas eine Abscheidung von etwa 17 mg C. Die tatsächlich ausgeschiedene Menge war geringer; die Umsetzung erfolgte wohl noch nicht quantitativ. Dann zeigte auch die im Verhältnis zum C-Beschlag im Rohr viel zu grosse Gewichtszunahme (CO_2) eines angeschlossenen Kaliapparates eine Infiltration von Sauerstoff an (durch die glühende Rohrwand).

Nun wurde ein reiner Diamantkristall in das Rohr an die Stelle des C-Ringes gesetzt, auch vor und hinter dieselbe, und der Versuch in gleicher Weise mehrmals wiederholt. Immer schied sich der Kohlenstoff an dem Porzellan schwarz ab, der Diamant selbst blieb unverändert, sowohl an Gewicht, als an Aussehen.

Danach scheinen Porzellangefässe wegen ihrer katalytischen Wirkung zur Untersuchung des Einflusses von Diamant auf die Zersetzung des Kohlenoxyds nicht geeignet zu sein; vor allem müssten wir ein im Verhältnis zu Diamant indifferenteres Gefässmaterial besitzen. Ob der von Schenck verwendete Quarz in dieser Hinsicht vollkommener ist als Porzellan, wäre noch zu untersuchen. Ueber Gasdurchlässigkeit von Quarzgefässen bei Temperaturen über 600° C. siehe Berthelot, Compt. rend. **140**, 1159 bis 1162; Belloc, Compt. rend. **140**, 1253 bis 1254; Referat in Z. f. Elektroch. **11**, 624 (1905).

(Eingegangen: 2. Juni.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

STICKSTOFFVERBRENNUNG IN EXPLODIERENDEN GEMISCHEN.

W. Nernst hat vor einiger Zeit (Gött. Nachr. 1904, Heft 4) Versuche über die Darstellung von Stickstoffoxyden aus Luft durch Erhitzen ohne den elektrischen Strom beschrieben und damit die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

ermittelt. Seine Versuche führten zu einem anderen Resultat, als die ebenfalls zur Bestimmung des Gleichgewichtes angestellten Versuche von Muthmann und Hofer (Chem. Ber. 1903, 438), die die Umsetzung in einem elektrischen Lichtbogen vornahmen (vergl. Z. f. Elektroch. **9**, 232)[1].

Von F. Häusser sind neuerdings einige Arbeiten: **Ueber die Verbrennung des Stickstoffes in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen**[1]), erschienen, die die Zahlen von Nernst bestätigen, und die als Ergänzungen der bisher in der Z. f. Elektroch. erschienenen Arbeiten und Referate, sowie der demnächst erscheinenden Vortragsserie vor der Dresdener Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft über dasselbe Thema ausführlich mitgeteilt werden sollen. Muthmann und Hofer fanden, dass bei 1800° 3,6% NO im Gleichgewicht mit Luft sind, woraus sich die Gleichgewichtskonstante bei dieser Temperatur zu:

$$K = \frac{[NO]^2}{[O_2]\,[N_2]} = \frac{(3,6)^2}{(20,8 - 1,8)\,(79,2 - 1,8)} = 8,4 \cdot 10^{-3}$$

berechnet. Nernst fand dagegen bei 1540° 0,37%, bei 1760° 0,64 und bei 2200° 0,99%. Aus dem letzteren Wert erhält man:

$$K = \frac{(0,99)^2}{(20,8 - 0,5)\,(79,2 - 0,5)} = 6,1 \cdot 10^{-4}.$$

1) Andere Arbeiten über dasselbe Thema sind: Lepel (Z. f. Elektroch. **9**, 501; **10**, 414); Rossi (ebenda **11**, 504); Scheuer (ebenda **11**, 565); Brode (ebenda **11**, 752); Haber (ebenda **9**, 381); Birkeland (ebenda **12**, 33); Witt (ebenda **12**, 33), Winkler (ebenda **12**, 389); vergl. auch das Repertorium (ebenda **9**, 867).

1) Verh. z. Beförd. d. Gewerbefleisses **1906**, 37 bis 55; Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. **1906**, 298—302.

Ermittelt man aus diesen Werten die Integrationskonstante der van't Hoffschen Gleichung, so erhält man für alle Temperaturen die Gleichungen:

Muthmann und Hofer $\log K + \frac{9424}{T} = 2{,}47,$

Nernst . . . . . . $\log K + \frac{9424}{T} = 1{,}07.$

Berechnet man umgekehrt aus mehreren Gleichgewichtsbestimmungen die Wärmetönung, so erhält man aus den Versuchen von:

Muthmann . 42000 cal pro Mol NO,
Nernst . . . 22800 „ „ „ NO,
thermochemisch 21600 „ „ „ NO.

Häusser fand, wie das Folgende zeigt, die Zahlen von Nernst bestätigt. Er liess ein Gemisch von Luft und Leuchtgas, ersteres im Ueberschuss, explodieren, nachdem er es vorher komprimiert hatte. Um möglichst hohe Explosionstemperaturen zu erreichen, wurde ein leuchtgasreiches Gemisch, 14,5 % (15,95 % reichten gerade zur vollkommenen Verbrennung aus) benutzt; die gegenüber der Benutzung von H_2 statt Leuchtgas kompliziertere Gasanalyse wurde im einzelnen durchprobiert.

Zur Explosion diente die in Fig. 161 dargestellte Bombe, ein gusseiserner Cylinder von 552 ccm Gesamtvolumen, innen emailliert, mit aufgeschraubtem Deckel, an dem die Anschlüsse und das zum „Indikator" (Druckmessapparat von Rosenkranz, der den Druckverlauf als Kurve auf Koordinatenpapier aufzeichnet) führende Ventil angebracht waren. Der Deckel war nicht emailliert, was wegen der Bildung von Eisenverbindungen die Bestimmung der NO_2-Ausbeute komplizierte. Von links wurde die Pressluft eingelassen, d. h. die zur Explosion bestimmte Luft bei den Versuchen in verschiedenem, am Manometer links messbaren Grade komprimiert; vorher war durch die Gasleitung rechts das nötige Quantum Leuchtgas eingeführt; das Gemisch blieb zwecks guter Durchmischung 1/2 bis 1/4 Stunde sich selbst überlassen. Kurz vor der Explosion, die durch Funken bei Z eingeleitet wurde, wurde der Hahn A zum Druckmesser geöffnet, der die Druckkurve bei der Explosion aufnahm. Da der Indikator nicht absolut dicht hielt, wurde das bei den Druckmessungen benutzte Gas nicht analysiert, sondern zur Feststellung der NO-Ausbeute wurde eine zweite Explosion unter genau denselben Bedingungen, aber bei geschlossenem Ventil A vorgenommen. Der Anfangsdruck wurde variiert. Die Druckdiagramme zeigen im absteigenden Ast eine je nach dem Anfangsdruck mehr oder weniger grosse Reihenfolge von Sinuskurven mit abnehmender Am-

Fig. 161.

plitüde (wohl eine Folge der Schwingungen der Feder?); zur Ermittelung der wahren Druckkurve zog Verf. die Hüllkurven, halbierte die Amplitüde und gewann so die mit o-Zeichen versehene Kurve, deren Anfangsabscisse ihren Endpunkt bei o hat; der Punkt o bestimmt den wahren Explosionsdruck (Fig. 162). Die Indikatorfeder wurde bis zu einem Druck von 20 kg/qcm geeicht; es ergab sich volle Proportionalität zwischen ihrem Ausschlag und dem Druck, bei ab- und bei zunehmendem Druck. Folgende Tabelle zeigt die Beziehung zwischen beiden. P ist der ursprüngliche Druck vor Oeffnung des Ventils A, p_a der Druck nach Oeffnung (etwas kleiner als P wegen der Undichtigkeit des Indikators), p_e der Enddruck.

$P =$	3,00	3,60	4,00
$p_a =$	2,88	3,42	3,76
$p_e =$	20,6	25,7	29,6
$p_e/p_a =$	7,19	7,50	7,87

Die Werte von p_a, p_e und p_e/p_a sind das Mittel aus mehreren Versuchen. Aehnliche Zahlen hat übrigens Verf. früher bei anderer Versuchsanordnung gefunden [1]).

Bei den Versuchen zur Bestimmung der NO-Ausbeute, wo das Ventil A geschlossen blieb, ist $P = p_a$; benutzt wurden die Anfangsdrucke

$p_a =$	3,00	3,40	4,00	5,00 kg/qcm
$p_e =$	21,8	22,2	—	— „

Zur Bestimmung des Stickoxydes wurde die Bombe vorher innen mit 5 ccm Wasser benetzt, und nach der Explosion ein bis zwei Tage sich selbst überlassen. Das entstandene NO setzt sich mit dem noch übrigen Sauerstoff zu NO_2 um und dieses wird nach der bekannten Gleichung:

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

von dem Wasser absorbiert. Die Bombe wurde dann gründlich ausgespült, auch der Deckel, damit die entstandenen Eisenverbindungen mit gemessen wurden. Zuerst wurde versucht, den Stickstoff durch Kochen mit Al- und Zn-Pulver in NH_3 zu überführen und dies durch $NaOH$ auszutreiben. Die Methode gibt um etwa 25 % zu kleine Werte.

Deshalb titrierte Verf. die an der emaillierten Eisenbombe entstandene Säure; sie wurde ausgespült, zur Entfernung des CO_2 erwärmt und titriert. Auch diese Methode ist um 25 % fehlerhaft. Das Leuchtgas und die Luft wurden vorher analysiert; der Schwefelgehalt des ersteren, der infolge der H_2SO_4-Bildung Fehler bedingen könnte, ist im Hinblick auf die sonstigen Fehlerquellen klein genug, um vernachlässigt zu werden. Verf. berechnete die Explosionstemperaturen T_e, bestimmte die Mengen von N_2, O_2 und NO in den Gasen nach der Explosion und erhielt folgende Tabelle.

Atm. Linie
Nulllinie

Fig. 162.

p_a	p_e/p_a	$T_e{}^0$	Ausbeute NO in Prozent des Abgasvolumens: Häusser	Nernst	Muthmann-Hofer
3,00	7,20	2230	0,27	0,24	1,04
3,40	7,55	2240	0,33	0,30	1,25
4,00	7,84	2320	0,31	0,36	1,46
4,00	7,84	2320	0,32	0,36	1,46
5,00	8,00	2370	0,34	0,39	1,58
5,00	8,00	2370	0,36	0,39	1,58
5,00	8,00	2370	0,35	0,39	1,58

Die p_e-Werte für $p_a = 4{,}00$ und 5,00 sind durch Extrapolation gewonnen, weil der Messapparat nicht so weit reichte; diejenigen für 5,00 kg sind unsicher. Die Zahlen in den letzten beiden Reihen sind nach den obigen Formeln von **Nernst** und **Muthmann** berechnet. Fig. 163 zeigt die obige Tabelle in graphischer Darstellung, nämlich die Stickoxydausbeute als Funktion der Temperatur. Man sieht, dass die Werte des Verf. vollkommen auf die Kurve von **Nernst** fallen.

1) Mitteil. über Forscherarbeiten Heft 25, 23.

Wesentlich ist nun noch die Frage, ob die Abkühlung schnell genug erfolgt, dass keine

• • • Gleichgewichtskurve nach Muthmann-Hofer.
○ ○ ○ " " Nernst.
× × × Versuche des Verfassers.

Fig. 163.

Zersetzung des gebildeten NO während der Abkühlung eintritt. Das ist nun nach der Fig. 164 hervorzurufen, da von da ab die NO-Zersetzung sehr langsam vor sich geht.

Fig. 165.

Bei dieser Temperatur hat aber das Gasgemisch noch einen erheblichen Druck, und dieser könnte zur Leistung mechanischer Arbeit herangezogen werden. Fig. 165 u. 166 zeigen die Art, wie sich Verf. diese Ausnutzung denkt.

Fig. 164.

nicht der Fall. Die Kurven sind bei 2,90 (Diagramm Nr. 18) und 3,80 (Diagramm Nr. 8) kg/qcm Anfangsdruck gewonnen. Die Abkühlung ist zuerst zwar ziemlich schnell, dann aber sehr verlangsamt; von einer Abschreckung des Gases, die eigentlich nötig wäre, ist also nicht mehr die Rede. Doch scheint aus der Uebereinstimmung mit den Nernstschen Versuchen hervorzugehen, dass der Fehler, der durch die Wiederzersetzung entsteht, nicht sehr gross ist. Jedenfalls dürfte es bei der technischen Gewinnung (die nach Ansicht des Ref. aber wegen der äusserst kleinen Ausbeuten sehr schwierig sein dürfte) genügen, durch Abschreckung, z. B. durch Einspritzen von H_2O, eine Abkühlung auf 1700^0

Das Gasgemisch wird angesaugt (Druckkurve Fig. 166, I bis II), dann möglichst adiabatisch komprimiert (II bis III); bei III wird gezündet, wodurch der Druck von III bis IV steigt; dann wird so viel Wasser eingespritzt, dass sich das Gas auf 1800^0 schnell abkühlt (IV bis V) und nun expandiert das Gemisch unter Arbeitsleistung (V bis VI) und pufft in die Vorlage O aus, wo es zu Salpetersäure umgewandelt wird. Für gewöhnliche Explosionsmotoren mit demselben Gasgemisch ohne Abschreckung würde man die Kreiskurve II—III—IV—VI' erhalten. Die zwischen VI—V—IV—VI' liegende Fläche stellt die Arbeit dar, die der Motor infolge der Salpetergewinnung weniger liefert. Verf. rechnet

aus, dass auf diese Weise das Kilogramm konzentrierte Säure 9 Pfg. kosten würde, gegenüber dem Marktpreis von 70 Pfg. Ein Angriff der Teile des Motors sei nicht zu fürchten, denn wenn man dafür sorgt, dass der Cylinder mitsamt den Ventilvorrichtungen heiss ist, so kann dort keine HNO_3 entstehen, weil konzentrierte HNO_3 sich bei 90°, verdünntere bei etwa 120° zersetzt.

Anschliessend an die vorbeschriebenen Versuche von Häusser mag über eine Schrift von Philippe-A. Guye: La fixation de l'Azote et l'Electrochimie [1]), berichtet werden. Verf. gibt den Import an Chilisalpeter in Europa mit

Fig. 166.

1 000 000 Tonnen an; ausserdem wurden 350 000 Tonnen Ammoniaksalze jährlich fabriziert, und zwar hauptsächlich von den Gasanstalten und Kokereien. Diese Erzeugung würde, wenn alle derartigen Anlagen das Ammoniak auffangen wollten, auf 700 000 Tonnen zu bringen sein, also auf die Hälfte des Bedarfes. Der Ausfall wäre noch empfindlicher, wenn die Ausfuhr von Chile stockt, weil Salpetersäurestickstoff für die Landwirtschaft wertvoller ist als Ammoniakstickstoff (heutige Preise pro Kilogramm Stickstoff 1,15, resp. 0,88 Mk.). In der Industrie ist HNO_3 überhaupt nicht durch NH_3 zu ersetzen. Verf. bespricht zunächst die Kalkstickstoffdarstellung und gibt die unseren Lesern bekannten Daten darüber; der Kalkstickstoff kann wohl für Düngezwecke dienen, aber nicht die Salpetersäure ersetzen. Ersatz könnte aber das Verfahren von Ostwald:

$$NH_3 + 4\,O \rightarrow HNO_3 + H_2O$$

liefern, eine Reaktion, die mit 97 cal positiver Wärmetönung verläuft. Dafür ist aber die Katalysatorfrage noch ungelöst, da die Reaktion ohne Katalysator zu langsam verläuft. Verf. geht nunmehr auf sein Hauptthema ein, die Besprechung der NO-Bildung im elektrischen Ofen vom theoretischen Standpunkt. Die erste Reaktion sei die Aufspaltung der Gase und darauf folge die Vereinigung:

$$N_2 \rightarrow N + N,\ O_2 \rightarrow O + O,\ N + O = NO.$$

Das ist zwar nicht bewiesen, wie ja auch aus der Dichte keinerlei Anhaltspunkte für eine Dissociation bei hohen Temperaturen zu gewinnen sind. Verf. teilt die Versuche von Nernst, die Rechnungen von Haber mit und bespricht den Zerfall bei der Abkühlung. Die Angaben über die Ausbeute bewegen sich zwischen 800 und 900 kg HNO_3 pro Kilowattjahr; in Wahrheit dürfte die Zahl 500 nicht überschritten werden. Die Kosten belaufen sich danach, wenn man das Kilowattjahr mit 60 Frcs. ansetzt, auf 12 Frcs. das Quintal HNO_3, während konzentrierte Säure 45 Frcs., Nitratsäure 35 Frs. pro Quintal kosten. — Am besten würde es sein, wenn man die ersten Destillationsprodukte der flüssigen Luft, die reich an Sauerstoff sind, zur Darstellung von Stickoxyd durch elektrische Entladungen verwendete und den Rückstand, der aus fast reinem N_2 besteht, zur Calciumcyanamidfabrikation verwendete. H. D.

[1]) Verlag von Colin, Paris 1906.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Electr. and Met. Ind. 4 (Jan. 06), 4—5. Electric Smelting of Magnetic Iron Ore (**Eisen elektrisch**). Nach Day sind die Bedingungen für die elektrische Eisenschmelzung in Oregon nicht minder günstig wie in Deutschland. Wilson machte neuerdings Versuche in einem kleineren Ofen. Der Boden wurde von einer Lage feuerfester Steine gebildet; darauf wurde eine Gusseisenplatte gelegt von 2 cm Dicke, 100 cm Länge und 100 cm Breite. Darauf lag eine ovale Eisenblechtrommel von 1 m Länge und 1 m Höhe. Die Seiten der Trommel wurden mit feuerfesten Steinen ausgelegt, so dass man einen Tiegel von $^1/_2$ m Durchmesser und $^3/_4$ m Tiefe gewann. Der Boden wurde mit Stücken von Elektrodenkohle belegt. Darüber hing die andere Elektrode, eine Kohle, die durch ein Hebewerk gesenkt und gehoben werden konnte. Der Deckel bestand aus zwei Eisenblechen, zwischen denen Wasser floss, für die Kohle durchlocht. Als Stromquelle diente Wechselstrom von 1000 bis 2000 Amp. und 50 bis 20 Volt. Der Tiegel wurde mit einer Mischung von 200 kg Magnetit (79% Fe_2O_3, 16% TiO_2, 16% MnO_2, 2,45% SiO_2), 44 kg Koks (mit 25% Asche) und 24 kg Kalk beschickt. 75 kg der Mischung wurden nach und nach eingetragen, und innerhalb einer Stunde wurden 35 kg Stahl sowie eine Schlacke mit 8% Fe abgezogen. Ein zweistündiger Versuch mit derselben Charge, aber weniger Kalk gab aus 150 kg Erz 90 kg Stahl. Die Schlacke blieb während des Versuches flüssig, ob Titan dabei war oder nicht, und Titan fand sich nicht in dem Stahl. Weitere Versuche wurden mit einem grösseren Ofen angestellt. Den Boden bedeckte eine Gusseisenplatte von 6 cm Dicke, 1,5 m Breite und 1,8 m Länge. Darauf stand ein Cylinder aus 0,8 cm dickem Eisenblech von 1,2 m Höhe und 1,5 m Durchmesser, der mit feuerfesten

Steinen ausgekleidet war. Die Anordnung war sonst wie vorher, nur dass die hängende Elektrode aus zwei getrennten Kohlen bestand. Manganhaltiges Eisenerz wurde eingeschmolzen. Man erhielt ein vorzügliches Produkt. Nach einiger Zeit wurde die Schlacke hellfarbig, wie in einem gut geleiteten Hochofen. Infolge der höheren Temperatur war der Stahl dichter als bei den ersten Versuchen. Nur wenige Hohlräume zeigten sich, die wahrscheinlich dadurch entstanden waren, dass Magnetit in die Metallschmelze eingeschlossen war. Die Kapazität des Ofens (1200 Amp. und 125 Volt) betrug 1000 kg Eisen in 24 Stunden.

H. D.

Ib. 7—11. C. F. Burgess. The Injurious Effect of Acid Pickles on Steel **(Säurewirkung auf Eisen; Galvanische Ueberzüge auf Federn aus Stahl).** Eine bekannte, aber nicht aufgeklärte Erscheinung ist, dass Stahl, der kurze Zeit in Säure getaucht wird, seine physikalischen Eigenschaften oft sehr ändert. Verf. hat das an einer Stahlfeder beobachtet, die er durch Säure von der Oxydhaut befreien wollte. Die Feder liess sich vorher zu einem Kreis von 3 cm Durchmesser zusammenbiegen. Er tauchte sie in verdünnte H_2SO_4 und bog sie dabei nur zu einem Bogen von etwa 12 cm Radius; sie sprang nach wenigen Sekunden entzwei. Newman und Ledebur haben das schon beobachtet. Ledebur fand, dass Roheisen und Siliciumstahl durch Eintauchen in eine einprozentige H_2SO_4-Lösung weniger brüchig werden als z. B. Schmiedeeisen und stark kohlenstoffhaltiger Stahl, d. h. Kohle scheint die Einwirkung der Säuren zu verschärfen, Si zu vermindern. Uebrigens ist es eine bekannte Tatsache, dass beim Drahtziehen, wenn der Draht mit Säure behandelt wird, die Brüchigkeit um so mehr zunimmt, je länger der Prozess dauert; man hat es der Entkohlung durch Einfluss der Luft zugeschrieben, es liegt aber wahrscheinlich an der Behandlung mit Säure. Galvanisch überzogener Eisendraht ist weniger haltbar, als der Draht vor der Verzinkung war. Man hat das einer Legierungsbildung zugeschrieben; das ist aber unwahrscheinlich, denn heiss verzinkter Draht leidet nicht in Bezug auf seine Haltbarkeit. Stahlfedern, z. B. Uhrfedern, Klavierdrähte u. s. w. von kleinen Dimensionen, dürfen nicht nach den meist üblichen Methoden galvanisch überzogen werden, weil sie ihre Federkraft verlieren. Die Ansichten über den Vorgang bei der Zerstörung der guten Eigenschaften des Stahls sind verschieden: Man schreibt entweder dem kathodisch entstehenden Wasserstoff die Wirkung zu, oder man nimmt an, dass die Säure in die Poren des Metalles eindringt und so die Zerstörung verursacht; nach der letzteren Ansicht tritt die Wirkung erst nach dem Verlassen des Bades ein. Bekanntlich schliesst das elektrolytisch erzeugte Eisen oft Wasserstoff ein; treibt man ihn durch Erwärmen aus, so ändert das Eisen seine Eigenschaften; während es vorher hart und brüchig war, wird es nun weich und duktil. Anderseits ändert Stahl, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Druck einer H_2-Atmosphäre ausgesetzt, seine Eigenschaften nicht, und nimmt keinen H auf. Man könnte daran denken, dass der Wasserstoff nur in statu nascendi sich mit dem Eisen legiert, also sowohl bei seiner elektrolytischen Abscheidung, wie auch bei seiner Abscheidung aus Säuren durch das Eisen selbst. Die H-Absortion des Fe ist häufig untersucht worden. Geschmolzenes Eisen löst H, und gibt ihn beim Erstarren nur teilweise ab. Ledebur fand, dass Martineisen mit 0,1 C und 0,14 Si etwa 0,0017 % H enthält. Graham fand, dass H durch rotglühendes Eisen diffundiert, und wenn man in einer H_2-Atmosphäre abkühlt, das Eisen 0,46 % H zurückhält. Cailletet (Compt. rend. **130**, 319) schien Fe aus $FeCl_3$-Lösung ab, das härter als Glas war und 0,028 % H enthielt. Johnson (Proc. Roy. Soc. **27** [1875]), Hughes (J. Soc. Telegr. Eng. **1880**, 163), Baedecker (Z. Verein deutsch. Ing. **1888**, 186) und Ledebur (Stahl und Eisen **1887**, 681, **1889**, 745) fanden, dass durch Säure korrodiertes Eisen H absorbiert. Jüptner fand, dass H in das Eisen diffundiert und die Hohlräume ausfüllt, wo es oft unter hohem Druck steht.

Man wird also, um die Wirkung des Wasserstoffs zu verhindern, diesen ausschliessen oder vernichten müssen, wenn man den Stahl von dem Hammerschlag befreien will. Man könnte an sehr konzentrierte HNO_3 denken, die keine H_2-Entwicklung verursacht; diese löst aber Eisenoxyd schwer, auch wird das Eisen passiv, und die wesentliche, mechanisch lösende Wirkung des H_2 fällt fort. Zufügung von Arsensäure hat einen erheblichen Einfluss auf die Wirkung von HCl und H_2SO_4 auf Eisen. Millon (Compt. rend. **21**, 37 [1845]) fand, dass, während $PtCl_4$ die Wirkung von Eisen auf H_2SO_4 oder HCl verstärkt, durch einige Tropfen einer As_2O_3-Lösung die Reaktion fast aufgehoben wird; monatelang kann Eisen in solcher Lösung liegen, ohne angegriffen zu werden. Meurice fand (Bull. Ass. Belg. Chem. **9**, 343), dass Säure mit 0,5 % As_2O_3 das Eisen reinigt, ohne seine Brüchigkeit zu vermehren, dass 0,1 prozentige Lösung den entgegengesetzten Effekt hat. Man könnte ferner ein Bad ohne Wasserstoff verwenden, z. B. geschmolzenen Borax oder gewisse organische Verbindungen. Eine $SnCl_4$-Lösung reinigt Eisen bei längerem Eintauchen, das Eisen wird dadurch nicht angegriffen. Allmählich verliert die Lösung ihre lösende Kraft auf die Oxydschicht, bekommt sie aber durch etwas HCl wieder.

Fig. 167.

Verf. untersuchte systematisch die Wirkung verschiedener Lösungen auf die Federkraft von Eisendrähten. Die Drähte wurden so, wie die Fig. 167 zeigt, zwischen zwei auf einem Brett befestigte Klötze *a* gespannt und in die Flüssigkeit getaucht, bis sie brachen. Die bis zum Bruch verfliessende Zeit gibt ein ungefähres Maass für die zerstörende Wirkung der Lösungen. Die Resultate der Proben waren gut, aber die Proben höchst langwierig, weil von jeder Lösung wegen der verschiedenen Beschaffenheit der Eisenfedern viele Versuche gemacht werden mussten, auch die Versuche lange dauerten. Eine zweite Methode bestand darin, dass die Federn vor und nach der Elektrolyteinwirkung in einem besonders konstruierten Apparat auf ihre Biegsamkeit geprüft wurden. Sie wurden langsam durchgebogen, bis sie brachen, und die Durchbiegung wurde gemessen. Folgende Tabelle gibt ein Bild von der zerstörenden Kraft der drei Säuren HCl, HNO_3 und H_2SO_4. Die „Zerstörung in Prozent" ist nach einem willkürlichen Maasssystem angegeben.

Säure	Zeit des Eintauchens in Minuten	Zerstörung in Prozent	Gewicht in Gramm vor der Korrosion	Gewichtsverlust in Gramm
n. H_2SO_4	10	3	—	—
n. HCl	10	59	—	—
n. H_2SO_4	15	61	6,8162	0,0313
n. HCl	15	67	6,8160	0,0314
n. HNO_3	15	13	6,8080	0,2540
n. H_2SO_4	20	55	—	—
n. HCl	20	69	—	—
n. H_2SO_4	30	57	—	—
n. HCl	30	68,5	—	—

H_2SO_4 wirkt also weniger als HCl, HNO_3 anscheinend am wenigsten. Die Hauptwirkung tritt in den ersten 5 Minuten ein, längeres Eintauchen hat wenig Einfluss. Der Wert für HNO_3 ist übrigens wohl zu klein, weil der Draht dünner geworden war und dadurch fähiger, Biegung zu ertragen. Das zeigt sich auch in folgender Tabelle, wo nach langem Eintauchen der Draht sogar eine Zunahme der Biegungsfähigkeit zeigt.

Zeit des Eintauchens in Minuten	n. H_2SO_4 in Prozent	n. HCl in Prozent	n. HNO_3 in Prozent
1	1	9,8	11
3	3,8	9,4	12,7
5	15,2	32	5,3
10	25	49	18
15	21,6	53	23
20	11,5	47,9	5,5
30	38	63	— 3
60	58	65,6	— 2

Ob das anscheinende zeitliche Maximum Zufall ist, sollen weitere Versuche entscheiden. Nun wurden zu der Säure einige Tropfen verdünnter arseniger Säure zugefügt; die Prozent-Zahlen haben die Bedeutung wie oben:

Zeit des Eintauchens	3	10	15	60 Minuten,
5 n. H_2SO_4	52	54,8	61	64 %
5 n. $H_2SO_4 + As_2O_3$	0,8	8	2	9 %

Arsen hat also eine enorme schützende Wirkung, obgleich beide Lösungen die Oxydhaut gleich gut fortnehmen. Die arsenhaltige Säure unterscheidet sich von der reinen dadurch, dass in ihr kein Gas entwickelt wird. Gleichzeitig ist der Gewichtsverlust in ihr erheblich kleiner als in der reinen Säure. Antimonsäure hat einen ähnlichen, wenn auch geringeren Einfluss, Zusatz von $Bi(NO)_3$ einen fast so grossen als Arsensäure, auch $SnCl_4$ wirkt in gleicher Weise. Bei HCl ist die Wirkung der Arsensäure nur gering.

Zeit	5	10 Minuten,
5 n. HCl	60,4	71,7 %,
5 n. $HCl + As_2O_3$	40	53,9 %.

Mit $AlCl_3$-Lösung lassen sich Uhrfedern schnell reinigen, ohne dass sie an Federkraft einbüssen (4 Stunden). Nach mehreren Tagen hatte die Federkraft aber auch hier verloren. Allerdings wird durch $SnCl_4$ und $AlCl_3$ die Oberfläche für galvanische Ueberzüge nicht sauber genug und müsste noch hinterher gescheuert werden.

Verf. untersuchte nun, ob bei Vernickelungen sich die Federkraft verringert. Drei Proben wurden auf verschiedene Weise vorher gereinigt und dann vernickelt und auf Biegsamkeit geprüft. Die Zahlen über den Verlust an Biegsamkeit in folgender Tabelle sind Mittelwerte aus je sechs Versuchen. Gereinigt mit:

Schmirgelpapier	H_2SO_4	$H_2SO_4 + As_2O_3$
11,9	15,6	6,8

Die Vernickelung war in einer Ammonium-Nickelsulfatlösung vorgenommen, deren $H^{\cdot}$-Gehalt wohl nicht ohne Einfluss war. Es scheint aber, als wenn die Vernickelung an sich einen schädlichen Einfluss hat. Alkalische Vernickelungslösungen sollen später darauf hin untersucht werden.

Verf. schliesst aus diesen und anderen Versuchen, dass der in die Poren des Metalles eindringende H die Ursache des Rückganges an Biegsamkeit ist. Starke HNO_3, die keinen H_2 gibt, sondern reduziert wird, erzeugt keine Brüchigkeit. Zusatz von $NaNO_3$ zu H_2SO_4 verkleinert deren Wirkung, aber auch die reinigende Wirkung der H_2SO_4. Macht man das Metall aber in der Säure zur Anode, so schützt das anodische Potential das Eisen, aber auch hier geht die Reinigung zu langsam. Vielleicht erreicht man die besten Resultate, wenn man den Stahl nach dem Härten im Bleibad durch geschmolzenen Borax zieht, z. B. indem man das Bleibad mit Borax bedeckt, dann in Oel und Wasser taucht. Der Stahl erhält dann eine sehr glänzende Oberfläche und ist fertig für das Elektrolysierbad. (University of Wisconsin.) H. D.

Ib. 16—19. Lawrence Addicks. Electrolytic Copper. Verf. gibt eine Zusammenfassung über die elektrolytische Kupfergewinnung und bespricht besonders den Einfluss der Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit, den Kraftverbrauch bei der Raffination, Widerstand der Lösungen, Einfluss der Temperatur, Kraftverluste u. s. w. (Vortrag vor dem Franklin Institute of Philadelphia.) H. D.

Ib. 20—21. Geo B. M. Zerr und Jay M. Whitham. Electrolytic Bleach and Caustic (**Bleichen**). Bleichpulver von 35 % aktivem Chlor kostet heute 25 Dollar (105 Mk.) pro Tonne ab Fabrik (gegen 45 Dollar 1902), Natronlauge 35 Dollar pro Tonne (1900 50 Dollar). Verff. geben für Bleichanlagen mit Diaphragmenzellen (C-Anode, Fe-Kathode, Asbestdiaphragma) eine genaue Kostenrechnung, wie sie sich in zwei Fabriken stellte. Die Aufstellung dürfte manchem Leser wertvoll sein, weshalb wir sie hier wiedergeben. Die Zellen verbrauchten 300 bis 400 Amp. und 4 Volt, und zwar waren immer 30 Bäder in Reihen und mehrere Reihen parallel geschaltet. Folgende sind die Zahlen für eine Anlage, die täglich 3,3 Tonnen Bleiche liefert und drei Monate arbeitet.

Die Bleichlösung, die in 24 Stunden gemacht war, betrug 3460 kg 35 prozentiges Bleichpulver. Der Strom für 96 Zellen war:

Volt	205,
Ampère	796,
Spannung am Schaltbrett	220,
Spannung an der Maschine	260,
Salzverbrauch pro Tag	238000 kg,
Kalkverbrauch pro Tag	84500 „

Die Installationskosten der Fabrik betrugen:

Maschine	21000 Mk.
Generator	21700 „
Kondenserpumpe und Kondenser	6700 „
Grundbau	2100 „
Montierung der Maschine	3780 „
Röhrenwerk	4400 „
Siedewerk	16800 „
Heizanlage dafür	4200 „
Haus dafür (gleichzeitig zur Elektrolysiereinrichtung)	2940 „
Zuführungspumpen (gleichzeitig zur Elektrolysiereinrichtung)	420 „
Breeching (?) (gleichzeitig zur Elektrolysiereinrichtung)	840 „
Schornstein (gleichzeitig zur Elektrolysiereinrichtung)	6300 „
Bleich- und Salzwasserbehälter	6080 „
Akkumulatorenkästen	2520 „
Röhrenwerk	1470 „
Salzwassermaschine	2100 „
Aufbau des Zellenraumes	16800 „
Kalkbehälter	1260 „
Salzhaus	2940 „
Verdampfungshaus (für $NaOH$)	630 „
Verdampfer und Pumpe	10500 „
Drähte und Lichter	1760 „
Salzwasserpumpe	945 „
$NaOH$-Behälter	2100 „
96 Zellen	59500 „
Kabel	2100 „
Schaltungen	2520 „
Chlorierungsturm	1480 „
Unterirdische Leitungsanlagen u. s. w.	2225 „
Summa	210000 Mk.

Eine solche Anlage zu 3,46 Tonnen täglich kostet also 61000 Mk. pro Tonne. Die Betriebskosten sind ferner:

Zinsen u. s. w. mit 10%	21000 Mk.
223 PS. Dampf, à 168 Mk.	37400 „
Löhne	14250 „
Reparaturen	8400 „
Licht	880 „
Salz	19400 „
Kalk	4680 „
Ausgaben Summa	106000 Mk.

Jährlich 35 prozentiges Bleichpulver,

1000 Tonnen à 117 Mk.	117000 Mk.
344 Tonnen *NaOH*, à 155 Mk.	53500 „
Einnahmen Summa	170500 Mk.
Ausgabe	106000 Mk.
Einnahme	170500 „
Nettoeinnahme	64500 Mk.

In ähnlicher Weise stellen Verff. Berechnungen an über eine Anlage für 7½ Tonne Bleichsoda täglich. Installationskosten 420000 Mk., also 56000 Mk. pro Tonne, Ausgaben mit 10% Zinsen 248000 Mk., Einnahme 407000 Mk., Profit also 159000 Mk. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 7. Juni 1906:

12o. B. 37541. Verfahren zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten; Zus. z. Anm. B. 36755. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28. 6. 04.

12o. B. 37930. Verfahren zur Darstellung von Benzanthronen; Zus. z. Anm. B. 36755. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20. 8. 04.

40a. R. 20469. Verfahren zum Auslaugen von Gold mittels Cyankaliumlösung in einem sich nach unten verjüngenden Auslaugbehälter; Zus. z. Anm. R. 19376. H. Rasche, Berlin. 3. 12. 04.

48a. Sch. 23822. Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Eisen unter vorhergehender elektrolytischer Dekapierung mittels konzentrierter Salpeter-Salzsäure oder eines freies Chlor ergebenden Elektrolyten. J. Schiele, St. Josse-ten-Noode b. Brüssel. 15. 5. 05.

Vom 11. Juni 1906:

12e. E. 10480. Verfahren zum Reinigen von Gasen, bei welchem durch Zentrifugieren die Gase mit einer Waschflüssigkeit in Wechselwirkung gebracht werden. A. Elsenhaus, Essen-Rüttenscheid. 13. 12. 04.

12h. S. 18211. Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Verwendung von hörnerartigen oder ähnlich gestalteten Elektrodenpaaren, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt. Société Anonyme d'Etudes Electrochimiques, Genf. 27. 6. 03.

12k. P. 17269. Verfahren zur Gewinnung von hochkonzentriertem Ammoniakwasser und Salmiakgeist aus Gaswasser. Julius Pintsch, Berlin. 20. 5. 05.

21b. P. 16028. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung poröser Zinkplatten für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischen Elektrolyten. F. E. Polzeniusz und R. B. Goldschmidt, Brüssel. 30. 4. 04.

21c. B. 38955. Abdichtung für elektrische Kohlewiderstände. L. Bradley und S. Allen, Milwaukee, V. St. A. 12. 1. 05.

21h. F. 19310. Elektrischer, durch Induktionsströme beheizter Ofen in Gestalt einer Bessemer-Birne. A. Fauchon-Villeplée, Paris. 20. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 30. 10. 03 anerkannt.)

21h. H. 22796. Verfahren zur elektrischen Lötung von Metallgegenständen. B. Höpner, Dresden-A. 11. 4. 04.

21h. W. 32820. Elektrischer Induktionsofen zum kontinuierlichen Verarbeiten von Erzen und dergl., insbesondere zur Metallgewinnung. N. Wallin, Charlottenburg. 8. 10. 04.

85a. C. 12775. Vorrichtung zum Sterilisieren von Leitungswasser mit Hilfe von Ozon. Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. 24. 5. 04.

Vom 14. Juni 1906:

12m. B. 39473. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromsäurelösungen. M. Le Blanc, Karlsruhe i. B. 13. 3. 05.

12o. D. 16643. Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin aus Glyzerin. Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Hamburg, Nobelshof. 20. 1. 06.

18b. G. 20766. Elektrischer Ofen zur Erzeugung von Stahl oder zur Herstellung von Metalllegierungen, in dem die Erhitzung des Metallbades durch dessen Leitungswiderstand beim Durchgang des Stromes bewirkt wird. G. Gin, Paris. 2. 1. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 3. 8. 04 anerkannt.)

21c. A. 12585. Einrichtung zur elektrischen Zugbeleuchtung. Akkumulatoren und Elektrizitätswerke, Akt.-Ges., vorm. W. A. Boese & Co., Berlin. 31. 10. 04.

21c. K. 29635. Ein Dreiwegeumschalter zur Ladung von Sammlerbatterieen ohne Zusatzmaschine; Zus. z. Pat. 154564. C. Kraft, Bukarest. 29. 5. 05.

21ç. R. 21971. Einrichtung zur Verhinderung der Ueberladung einer Sammlerbatterie. Gesellschaft für elektrische Zugbeleuchtung m. b. H., Berlin. 2. 12. 05.

40b. D. 15857. Verfahren zur Herstellung von Metalllegierungen. F. Dannert, Berlin. 5. 5. 05.

Vom 18. Juni 1906:

12a. G. 22767. Vorrichtung zum Verdampfen, insbesondere von stark schäumenden Flüssigkeiten. D. Grove, Berlin. 17. 3. 06.

12o. C. 13315. Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material. The California Products Company, New York, V. St. A. 16. 1. 05.

12o F. 20413. Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 7. 05.

12o. K. 30152. Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylamid aus Salicylamid durch Acetylieren. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 11. 8. 05.

12p. B. 40953. Verfahren zur Darstellung von Halogenindigweiss und dessen Homologen. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20. 9. 05.

12q. K. 29895. Verfahren zur Darstellung von 2-Naphtylamin-3, 6, 8-trisulfosäure. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 6. 7. 05.

21b. A. 12099. Aufbau von Sammlerelementen. Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges., Berlin. 2. 6. 05.

40a. N. 7905. Stampfmühle mit im Mörser angebrachter Amalgamierplatte. P. N. Nissen, Prescott, V. St. A. 16. 2. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 29. 2. 04 anerkannt.)

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 14. Juni 1906:

21c. N. 7557. Verfahren zur Ladung von Sammlerbatterieen ohne Zusatzmaschine. 29. 1. P6.

Vom 18. Juni 1906:

12a. G. 21414. Vorrichtung zum Verdampfen, insbesondere von stark schäumenden Flüssigkeiten. 27. 12. 05. „Von neuem bekannt gemacht. G. 22767 Kl. 12a."

22f. T. 10034. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen violetten Farbstoffes. 12. 2. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 11. Juni 1906:

12e. 173612. Füllkörper für Reaktionstürme und dergl. H. Wilisch, Homberg a. Rh. 24. 2. 05.

12h. 173519. Verfahren zum Behandeln von Gasen oder Gasgemischen mit dunklen elektrischen Entladungen. A. Schneller, Ginneken bei Breda, und D. Koelemann, 's Gravenhage. 28. 10. 03.

12h. 173520. Verfahren zur Elektrolyse zähflüssiger Körper, insbesondere teigartiger Massen. W. Wunder, Nürnberg. 22. 11. 04.

12o. 173521. Verfahren zur Herstellung von Bleiacetaten aus Blei, Essigsäure und Luft. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und A. Wultze, Charlottenburg. 12. 6. 04.

12o. 173729. Verfahren zur Darstellung von Tannin-Zimmtsäure-Verbindungen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13. 7. 05.

12q. 173522. Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtolen. F. Sachs, Berlin. 8. 12. 04

12q. 173523. Verfahren zur Darstellung von Arilanthranilsäuren. J. Goldberg, Genf, und F. Ullmann, Charlottenburg. 21. 2. 05.

12q. 173610. Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 1. 05.

12q. 173631. Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 1. 05.

12q. 173730. Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1, 4-Dioxynaphthalins. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9. 9. 05.

17g. 173620. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Sauerstoff von beliebiger Reinheit. C. von Linde, München. 27. 2. 02.

21b. 173614. Verfahren, Sammlerelektroden durch Ineinanderfalten von Bleistreifen herzustellen. F. Gondrand und H. Celestre, Mailand, Ital. 16. 4. 03.

21b. 173615. Aus wellenförmig dicht zusammengefalteten Bleiplatten bestehende Sammlerelektrode. W. Gardiner, Chicago. 26. 2. 05.

48b. 173626. Vorrichtung zur mechanischen Verzinkung langgestreckter Gegenstände, welche durch ein Blei- oder Zinkbad hindurchgeführt werden. G. Schatelovitz, Terijoki, Finnl. 16. 4. 03.

Vom 18. Juni 1906:

1b. 173892. Verfahren und Einrichtung zur Scheidung von Erzen nach ihrer magnetischen Empfindlichkeit in mehrere Gruppen mittels umlaufender Magnetwalzen, auf deren Umfang ringförmige Polstücke in Abständen nebeneinander liegen und mit den ungleichnamigen Polenden einander zugekehrt sind. Hernádthaler Ung. Eisenindustrie Akt.-Ges., Budapest. 3. 3. 05.

12d. 173772. Schleudertrommel zur Abscheidung von Schwebestoffen aus Flüssigkeiten mit konischer Trommel und konzentrisch liegenden Mänteln. C. Hannig, Frankenstein, Schles. 13. 7. 04.

12g. 173826. Apparat zum Entwickeln von Gas unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe; Zus. z. Pat. 172680. H. Stroh, Heilbronn, Württ. 16. 11. 05.

12i. 173900. Verfahren zur Abscheidung reiner Vanadinsäure aus unreinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen. H. L. Herrenschmidt, Genest, Mayenne. 12. 7. 03.

12i. 173976. Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge. G. A. Stebbins, Watertown, V. St. A. 4. 1. 05.

12i. 173977. Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 8. 10. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 20. 2. 05 anerkannt.)

12l. 173901. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch Umsetzung von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat. E. Crudo, Rom. 18. 12. 04.

12m. 173902. Verfahren zur nassen Aufschliessung von schwer aufschließbaren Silikaten. W. T. Gibbs, Buckingham, V. St. A. 1. 11. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 30. 10. 03 anerkannt.)

12n. 173773. Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Grossbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse. H. Schweikert, Bonn. 8. 7. 04.

12n. 173774. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Zinnoxyd. H. Foersterling, Perth Amboy, V. St. A. 11. 1. 05.

12o. 174068. Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloraethan aus Acetylen. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt b. Stassfurt. 28. 7. 04.

12p. 173775. Verfahren zur Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon. F. W. Semmler, Greifswald. 20. 2. 04.

12q. 173776. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21. 4. 05.

21b. 173785. Einrichtung an elektrischen Selbstfahrern zur Erhaltung der Wirksamkeit der zum Betriebe dienenden Primärbatterie. P. Marical, Glos-sur-Risle, Frankr. 1. 1. 05.

21c. 173938. Flüssigkeitswiderstand. Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. Main. 19. 9. 05.

21h. 173786. Selbsttätige, unter dem Einfluss der Ofenhitze mittels Schmelzsicherung wirkende Stromausschaltvorrichtung für elektrische Oefen und dergl. Klewe & Co., G. m. b. H., Dresden. 12. 11. 05.

22f. 174024. Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus normalem Bleikarkonat bestehenden weissen Farbe. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und A Wultze, Charlottenburg. 12. 6. 04.

38h. 173751. Verfahren zum Durchtränken poröser Stoffe mittels Durchleitens eines elektrischen Stromes durch die in die Tränkungsflüssigkeit zum Teil eintauchende poröse Masse. J H. West, Chelsea, Engl. 7. 12. 04.

42l. 173957. Verfahren zur Analyse von Gasgemischen. Carl Zeiss, Jena. 9. 8. 04.

48a. 173963. Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher keramischer Geschirre. namentlich Kochgeschirre durch Einbrennen eines mit einem Flussmittel gemischten Leitmittels und Verstärken im galvanischen Bade. S. Heller und C. Baumgartel, Teplitz, Böhmen. 25. 10. 04.

48b. 173912. Verfahren zur Herstellung einer reine Silbersalze enthaltenden Anreibelösung durch Lösen von Chlorsilber in einem Reduktionsmittel und Zusatz von Schlämmkreide. W. Bölsterli, Winterthur, Schweiz. 8. 4. 05.

49f. 174045. Verfahren zur Vermeidung von schädlichen Veränderungen, insbesondere von Porenbildung im Werkstück wie im verbindenden Metall beim Vereinigen von Metallstücken, z. B. Schienen, Trägern, mittels aluminogenetischen Metalls. Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr. 12. 11. 04.

BERICHT ÜBER DIE VERHANDLUNGEN DER INTERNATIONALEN KONFERENZ ÜBER ELEKTRISCHE MAASSEINHEITEN [1]),

abgehalten in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg vom 23. bis 25. Oktober 1905.

Die auf Einladung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zusammentretende Konferenz setzte sich aus folgenden Herren zusammen:

H. S. Carhart, Professor an der Universität von Michigan in Ann Arbor; Éric Gerard, Professor an der Universität und Direktor des Elektrotechnischen Instituts Montefiore in Lüttich, Präsident der Commission des unités électriques in Brüssel; P. Clément, Sekretär der Commission des unités électriques in Brüssel; Dr. Th. Lewald, Geheimer Ober-Regierungsrat und vortragender Rat im Reichsamt des Innern, Präsident des Kuratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin; Prof. Dr. F. Kohlrausch, Präsident a. D. in Marburg; Prof. Dr. E. Warburg, Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg; Prof. Dr. E. Hagen, Geheimer Regierungsrat, Direktor bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; Prof. Dr. W. Jaeger, Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; Prof. Dr. St. Lindeck, Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; Dr. R. T. Glazebrook F. R. S., Direktor des National Physical Laboratory in Teddington; E. Mascart, Direktor des Bureau Central Météorologique und Professor am Collège de France in Paris; V. von Lang, Präsident der k. k. Normal-Eichungskommission und Professor an der Universität in Wien; Dr. L. Kusminsky, Referent für das elektrische Messwesen an der k. k. Normal-Eichungskommission in Wien.

Den Vorsitz führte auf Vorschlag der Reichsanstalt und auf Wunsch der Teilnehmer Mascart. Die Tagesordnung war folgende:

1. Bildung von Subkommissionen.

2. Sollen die drei Einheiten Ohm, Ampère, Volt unabhängig voneinander oder sollen nur zwei derselben definiert werden und welche?

3. Diskussion der Versuche über das elektrochemische Aequivalent des Silbers mit Rücksicht auf die Definition des Ampère (auf Vorschlag des Herrn Glazebrook).

4. Auswahl eines Normalelements.

5. Meinungsaustausch, bezw. die Festsetzungen betreffend a) Darstellung des Ohm, b) Herstellung des Silberniederschlags im Silbervoltameter, c) Herstellung des Normalelements.

6. Besprechung von Maassnahmen zur dauernden Erhaltung der internationalen Uebereinstimmung in den Normalen.

7. Besprechung über neue absolute Bestimmungen des Ohm, des elektrochemischen Aequivalents des Silbers und des Normalelements sowie Kooperation der verschiedenen Länder bei solchen Messungen.

Punkt 1. Als Subkommission zur Vorberatung von Punkt 5a wurden Gerard, Glazebrook, Jäger und Lindeck gewählt.

Punkt 2. Vorschläge der Reichsanstalt und Begründung: 2a) Es sollen nur zwei der Einheiten Ohm, Ampère und Volt festgelegt werden, da die unabhängige Festlegung der drei Einheiten infolge des durch das Ohmsche Gesetz gegebenen Zusammenhanges zu Widersprüchen geführt hat. 2b) Das Ohm ist durch den Widerstand einer Quecksilbersäule und das Ampère durch den Silberniederschlag pro Ampèresekunde festzulegen; es handelt sich, da die Festlegung des Ohm nicht zweifelhaft ist, um die Wahl zwischen Ampère und Volt. In Bezug auf Genauigkeit bei der Herstellung stehen *Ag*-Voltameter und Normalelement auf gleicher Stufe (einige Zehntausendstel Abweichung). Das Silbervoltameter ist der einfachere Apparat; die ihm anhaftenden Schwierigkeiten sind durch die Arbeiten von Richards und Guthe überwunden Die Wahl des Ampère als zweite unabhängige Einheit zieht die Reichsanstalt deshalb vor.

Diskussion: Mascart erläutert die Beschlüsse in Chicago 1893, durch die drei Einheiten, Ampère, Ohm und Volt festgesetzt sind. — Glazebrook teilt mit, dass die Electrical Standards Committee der British Association unter Teilnahme von Lord Rayleigh, Foster, Ayrton, Trotter und Glazebrook beschlossen, nur zwei Einheiten, Ohm und Ampère, unabhängig zu definieren. — Mascart ist derselben Ansicht. — Carhart vertritt die Wahl von Ohm und Volt als festzulegende Einheiten. Folgendes sind die Gründe, durch die das Bureau of Standards zu diesem Vorschlag geführt ist: Standards von Ohm und Volt lassen sich aufbewahren, versenden und untereinander vergleichen. Das ist mit dem Silbervoltameter nicht der Fall. Ampères können nicht direkt verglichen werden, Volts dagegen leicht. Das Silbervoltameter ist kein Ampèremeter, sondern ein Coulometer; man muss also die Zeit des Stromschlusses bei der Messung messen, und die Stromstärke muss erst als arithmetrisches Mittel zwischen verschiedenen Werten, die beobachtet sind, berechnet werden. Die Genauigkeit des *Ag*-Voltameters ändert

---

1) Auszug aus dem 67 Seiten starken offiziellen Bericht (Berlin, Reichsdruckerei).

sich mit der Zeit, da gebrauchtes $AgNO_3$ stärkere Niederschläge gibt als frisches. Man kennt die Ursache noch nicht, muss verhindern, dass die unbekannte, anodisch gebildete Verbindung an die Kathode gelangt, und das ist an sich ein genügender Grund, das Silbercoulometer als gesetzliches und wissenschaftliches Normalinstrument zu verwerfen. Zudem verträgt es nicht mehr als 1 Amp., ist also für direkte Kalibrierungen von technischen Apparaten unbrauchbar. Die Ableitung einer EMK-Einheit aus den Angaben eines Coulometers muss auf dem Umwege über eine Stromwage geschehen, während das Normalelement in Verbindung mit der Widerstandseinheit direkt die Angaben einer Stromwage zu eichen gestattet. Die praktischen Eichungen werden nicht durch ein Coulometer, sondern durch einen Widerstand und eine EMK, die erst an die Stromeinheit angeschlossen werden muss, ausgeführt. Am Ende muss die Stromstärke stets durch ein absolutes Elektrodynamometer oder eine Stromwage gemessen werden. Diese Instrumente lassen sich aber nicht duplizieren. Das Westonsche Normalelement ist jetzt so vollkommen, dass seine EMK ebenso scharf definiert ist, wie die Angaben einer absoluten Stromwage.

Beschluss: Es sollen nur zwei elektrische Einheiten als Grundeinheiten gewählt werden. Als elektrische Grundeinheiten werden das internationale Ohm, dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule, und das internationale Ampère, dargestellt durch einen Silberniederschlag, angenommen. Das internationale Volt ist diejenige elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein internationales Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von einem internationalen Ampère erzeugt.

Punkt **3**. Vorschläge der Reichsanstalt: Die Herstellung des Silberniederschlages soll in Zukunft mehr oder weniger abweichend von der gesetzlich vorgeschriebenen Art so erfolgen, dass keine Flüssigkeit von der Anode zur Kathode gelangen kann; denn nach Richards bildet sich anodisch eine komplexe Silberverbindung, die, an die Kathode gelangt, den *Ag*-Niederschlag zu gross macht. Es ist aber noch weitere experimentelle Arbeit erforderlich, ehe spezielle Vorschriften international vereinbart werden können; es sind mehrere Formen vorgeschlagen worden, die obige Unsicherheit vermeiden sollen, es steht aber noch nicht fest, welche Anordnung die am besten übereinstimmenden Resultate ergibt. Trotzdem ist der gesetzliche Wert des Silberniederschlages, nämlich 1,118 mg pro Amp/sec, vorläufig beizubehalten, denn die Korrektionen, die für die vorliegenden absoluten Messungen der Stromstärke nötig wären, sind nachträglich nicht mehr mit Sicherheit festzustellen; wahrscheinlich ist die Korrektion so klein, dass die letzte Dezimale durch Abrundung 8 bleibt; mit demselben Recht, mit dem man die Zahl 1,118 zur Diskussion stellt, könnte man die abgerundete Zahl 106,3 des Ohms zur Diskussion stellen. Man muss demnach die EMK des Normalelementes an die neue Form des *Ag*-Voltameters neu anschliessen; der auf die fünfte Dezimale angegebene Wert des Normalelementes wird durch den Anschluss an die neue Form des *Ag*-Voltameters in der letzten Dezimale eine wesentliche Aenderung erfahren.

Diskussion: Glazebrook wünscht, dass man die Zahl 1,118 nicht besonders empfehlen soll, bevor die Resultate von Arbeiten bekannt sind, die zur Zeit in Amerika und England im Gange sind. Mascart verspricht sich nicht viel Erfolg von weiterem Abwarten.

Beschluss: Die Konferenz spricht als ihre Ansicht aus:

1. dass die vorliegenden Informationen nicht ausreichen, um Aenderungen des bisher angenommenen Wertes für das Ampère vorzuschlagen;
2. dass die vorliegenden Informationen nicht ausreichen, um genaue Ausführungsvorschriften für das Silbervoltameter und das Normalelement aufzustellen;
3. dass, wenn der später abzuhaltenden formalen Konferenz von irgend einer Seite Aenderungen der bisherigen Zahl für das Ampère vorgeschlagen werden sollten, vorher zwischen den interessierten Parteien eine schriftliche Einigung stattfinden müsse. Wenn hierbei entstehende Meinungsverschiedenheiten nicht beigelegt werden könnten, so sei eine neue Vorkonferenz abzuhalten. Dasselbe Verfahren sei für die Ausarbeitung der Ausführungsbestimmungen zum Silbervoltameter und Normalelement anzuwenden, falls einer formalen Konferenz solche Vorschriften von irgend einer Seite unterbreitet werden sollten.

Punkt **4**. Nachdem Mascart die Vorzüge des Kadmiumelementes erläutert hat, wird, vorbehaltlich weiterer Vorschriften über die Zusammensetzung des Elementes, das Westonsche Kadmiumelement einstimmig angenommen.

Punkt **5a**. Für die Darstellung des Ohms empfiehlt die Konferenz die folgenden Maassnahmen:

1. Die Methode, welche den Ausbreitungswiderstand vermeidet (Wissensch. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt **2**, 383 [1895]; Phil. Trans. Roy. Soc. London **204**, 81 [1904]), soll nicht benutzt werden.
2. Die Reichsanstalt soll sich mit dem Glaswerk Schott & Gen. in Jena in Verbindung setzen, um festzustellen, ob genügend kalibrische Rohre aus Glas 59^{III} geliefert werden können.
3. Die zur Herstellung von Quecksilberwiderständen benutzten Glasrohre sollen sorgfältig gealtert sein.
4. Die Rohre sollen im Vakuum ohne Erhitzung gefüllt werden.
5. Für die Wägung soll die Quecksilbersäule bei 0^0 an den Endquerschnitten des Rohres durch Ebenen abgegrenzt werden.
6. Die Längenmessung soll möglichst bei 0^0 mit Kontaktstücken vorgenommen werden.
7. Die elektrischen Messungen sollen bei 0^0 vorgenommen werden, und zwar nach einer Methode, welche die Verwendung dicker Zuführungsdrähte vermeidet. Als solche Methoden werden die Kohlrauschsche Differentialgalvanometer-Methode, die Thomsonsche Brückenmethode und eventuell die Kompensationsmethode empfohlen. Die Messstromstärke soll nur so gross sein, dass das Quecksilber nicht schädlich erwärmt wird.
8. Als Wert eines Rohres soll das Mittel von mindestens drei Füllungen gelten.
9. Als Wert der Quecksilbereinheit soll das Mittel von wenigstens fünf Rohren gelten.
10. Die Quecksilbernormale sollen einen ungefähren Widerstand von 1 Ohm haben.
11. Als Wert der Drahteinheit soll das Mittel aus mindestens fünf Widerständen von 1 Ohm gelten.
12. Die Kontrolle der Drahteinheit durch die Quecksilbereinheit soll in angemessenen Zeitintervallen stattfinden.

Punkt **5b**. Die Reichsanstalt ist der Ansicht, dass man erst nach einer Form des *Ag*-Voltameters suchen soll, die die Anodenflüssigkeit von der Kathode möglichst fern hält.

Diskussion. Glazebrook teilt ausführlich die Erfahrungen des National Physical Laboratory in Teddington über diesen Punkt mit. Der Unterschied der Richardsschen und Rayleighschen Form ergäbe sich aus den Arbeiten von van Dijk und Guthe zu $^4/_{10000}$. Im National Physical Laboratory sei $^{2,7}/_{10000}$ als Unterschied gefunden worden. Ferner habe man einen Temperaturanstieg von 10^0 an der Anode bei der Verwendung einer sehr feinporigen Zelle konstatiert. Da nach Rayleigh pro 1^0 C. der Niederschlag sich um $^1/_{100000}$ ändere, so komme man bei Berücksichtigung des Temperaturanstiegs ebenfalls auf etwa $^1/_{10000}$ Unterschied beider Formen. Die innere Uebereinstimmung der Versuche bei dem Rayleighschen Voltameter sei etwa $^5/_{100000}$ bis $^6/_{100000}$, bei der **Richardsschen**

Form etwa $^4/_{100000}$. Die durch Guthe modifizierte Richardssche Form sei nach seiner Ansicht etwas besser als die ursprüngliche Richardssche Form.

Lindeck meint, dass die Störungen bei der Form von Rayleigh wohl erheblich grösser seien, als bei der von Kohlrausch.

Beschluss wird ausser der unter Punkt 3 stehenden Resolution nicht gefasst.

Punkt **5c**. Jäger: Das Element soll vollkommen reversibel sein, d. h. alle festen und flüssigen Phasen, die sich bei Stromdurchgang in der einen oder der anderen Richtung bilden können, enthalten. Das von der European Weston Electrical Instrument Co. vertriebene Element enthält kein festes Kadmiumsulfat, hat also eine Phase zu wenig.

Die Versammlung beschliesst einstimmig, dass nur Elemente mit festem Kadmiumsulfat als Normale in Betracht kommen.

Diskussion. Punkt 5c wird für die weitere Diskussion noch weiter geteilt:

α) Chemischer Aufbau des als Normale zu benutzenden Westonschen Kadmiumsulfat-Elementes. 1. Prozentgehalt des Amalgams. 2. Kadmiumsulfat. 3. Mercurosulfat.

β) Konstruktion des Elements. 1. Vermeidung der Störungen am Amalgampol des Elements. 2. Herstellung einer versandfähigen Type.

γ) Kontrolle der Unveränderlichkeit der elektromotorischen Kraft.

Punkt **5c** α 1. Die Reichsanstalt warnt vor dem Gebrauch eines bei 0° gesättigten Amalgams ohne feste Phase. Die 12 bis 13prozentigen Amalgame sind auch bei tieferen Temperaturen von Störungen frei. Ausserdem haben die damit aufgebauten Elemente einen kleineren Temperaturkoëffizienten als die, welche nur bei 0° gesättigtes Amalgam enthalten. Die Konferenz beschliesst dementsprechend.

Punkt **5c** α 2. Durch obigen Beschluss, dass alle Phasen vorhanden sein sollen, erledigt.

Punkt **5c** α 3. Glazebrook teilt die vier Methoden mit, nach denen im National Physical Laboratory das Hg_2SO_4 dargestellt wird. Die mittlere Korngrösse der Präparate war nicht merklich verschieden, und die EMK der damit aufgebauten Elemente stimmten nahe überein. — Lindeck macht darauf aufmerksam, dass käufliches Hg_2SO_4 sehr verschiedene EMK geben kann, dass auch Elemente, die anfangs übereinstimmen, nach längerer Aufbewahrung grosse Differenzen zeigen können.

Punkt **5c** β. Jäger: Durch Abheben des Amalgams und Zutritt der Flüssigkeit zum Platindraht entstehen Störungen; er gibt eine Form an, die diese Störungen unmöglich macht. Lindeck: Elemente mit solchen Störungen sind gegen Erschütterungen empfindlich; vielleicht beruhen die bei 0° beobachteten kleinen Unregelmässigkeiten ebenfalls darauf.

Punkt **5c** γ. Jäger: Nach Ansicht der Reichsanstalt ist zu verschiedenen Zeiten eine grössere Anzahl von Elementen herzustellen, die in passenden Intervallen mit dem Silbervoltameter zu vergleichen sind. Eventuell ist das Clark-Element bei 0° zur Kontrolle zu benutzen.

Carhart regt an, dass bei der Bestimmung des Normalelementes in internationalen Volt die absolute Messung mit der Stromwage zu berücksichtigen ist.

Lindeck betont, dass, wenn man auf diese Weise vorginge, man dem Beschluss, nur zwei unabhängige Einheiten zu definieren, entgegenhandle. Kohlrausch äussert, wenn eine Stromwage zur Kontrolle benutzt werde, so müsse sie mit dem Silbervoltameter geeicht sein. Mascart setzt eingehend auseinander, dass der Vorschlag von Carhart unzulässig sei. Die Kontrolle der Unveränderlichkeit der Normalelemente könne entweder direkt mit dem Silbervoltameter oder mit einer Stromwage erfolgen, die aber mit dem Silbervoltameter geeicht sein müsse. Absolute Messungen der elektromotorischen Kraft hätten wissenschaftliches Interesse, seien aber für den Zweck der internationalen Einheiten belanglos, da das internationale Volt bereits aus Ohm und Ampère definiert sei.

Beschlüsse über **5c**: 1. Das Westonsche Normalelement soll festes Kadmiumsulfathydrat enthalten; das Kadmiumamalgam soll 12 bis 13prozentig sein. 2. Bei der zu vereinbarenden Form des Normalelementes sollen Störungen am negativen Pol vermieden werden.

Punkt **6**. Vorschlag der Reichsanstalt: Es wird ein internationales Bureau errichtet, das einem bestehenden staatlichen Institut angegliedert werden könnte, das zunächst die Quecksilbernormale für das Ohm nach den vorher international vereinbarten Vorschriften herzustellen und Kopieen der Einheit an die verschiedenen beteiligten Länder abzugeben hat. Dieser Weg würde viel Arbeit ersparen, die fortwährenden Vergleiche zwischen den eventuell in den einzelnen Ländern hergestellten Einheiten unnötig machen, und den anderen kleineren Ländern, die die Einheiten selbst herzustellen nicht in der Lage sind, den Bezug von Kopieen ermöglichen.

Diskussion. Mascart schlägt vor, solches Bureau dem Bureau international des poids et mesures in Sèvres anzuschliessen. — Warburg ist nicht der Meinung, da man zu den Messungen erst viele Erfahrungen sammeln müsse. Vielleicht könne man den metrologischen Teil der Aufgabe dem genannten Bureau, den elektrischen Teil der Reichsanstalt übertragen. — Mascart und Glazebrook erklären, nicht in der Lage zu sein, Beschlüssen zuzustimmen, die ihr Land engagieren, ohne mit ihrer Regierung vorher Rücksprache genommen zu haben.

Beschluss: Die Konferenz spricht den Wunsch aus, dass eine internationale Konvention vereinbart werde, um die Uebereinstimmung in den elektrischen Etalons, die in den verschiedenen Ländern im Gebrauch sind, sicherzustellen.

Punkt **7**. Warburg teilt mit, dass in dem Memorandum des Bureau of Standards ein Vorschlag zu kooperativem Vorgehen der verschiedenen Länder für die absolute Messung des Ohm, Ampère und Volt enthalten sei, und zählt die einzelnen Methoden auf, die nach Ansicht des Bureau of Standards dabei in Frage kommen. Mascart fasst die Meinung der Konferenz in Bezug auf diesen Vorschlag dahin zusammen, dass ein kooperatives Vorgehen sehr schwierig sei, da solche absoluten Messungen, die in wissenschaftlicher Hinsicht sehr wünschenswert seien, dem einzelnen Beobachter überlassen bleiben müssten. Hier habe man sich nur mit der Festlegung der internationalen Einheiten zu befassen. Ein Beschluss sei deshalb nicht nötig.

Formale Konferenz. Ueber die unter Punkt 3 erwähnte formale Konferenz wird ausführlich debattiert. Warburg führt aus, dass der Zeitpunkt für die Konferenz von ihren Aufgaben abhängig seien, und diese seien: 1. müssten die die elektrischen Einheiten betreffenden Gesetze in den verschiedenen Ländern in Uebereinstimmung gebracht werden; 2. seien, um die übereinstimmende Ausführung dieser Gesetze zu sichern, Ausführungsvorschriften international zu vereinbaren für Quecksilber- und Drahtwiderstände, Silbervoltameter und Normalelemente.

Auf Vorschlag von Mascart wird folgende Resolution angenommen: In Anbetracht der Tatsache, dass die Gesetzgebungen der verschiedenen Länder in Bezug auf elektrische Einheiten nicht vollständig übereinstimmen, hält es die Konferenz für wünschenswert, in Jahresfrist einen Kongress zusammenzuberufen, mit dem Zweck, diese Uebereinstimmung herzustellen.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron feierte im Mai dieses Jahres ihr 50jähriges Jubiläum. Bei dieser Gelegenheit wurden einige beachtenswerte Wohlfahrtseinrichtungen gestiftet. Jeder Arbeiter, der länger als zwei Jahre in der Fabrik beschäftigt ist, erhält jährlich einen Urlaub von drei bis zehn Tagen (je nach seiner Dienstzeit); der Lohn wird weiter gezahlt, und für jeden Urlaubstag erhält der Arbeiter 1 Mk. Extrazulage (Gesamtsumme etwa 70000 Mk.). Ferner sind 400000 Mk. für Gebäude zu Wohlfahrtszwecken bewilligt, und zwar soll inmitten des schon bestehenden Arbeiterdorfes ein sich um mehrere Höfe gruppierender Gebäudekomplex errichtet werden, der Wöchnerinnenasyl, Badeanstalten für Frauen und Kinder, Haushaltungsschule für Mädchen, Bibliothek für Arbeiter mit Lesehalle und eine Vortragsaula enthalten wird (Unterhaltung der Einrichtungen ist auf jährlich 30000 Mk. veranschlagt). Schliesslich wird ein Kaufhaus begründet, das jährlich 12% von der Kaufsumme zurückvergütet.

BÜCHERSCHAU.

Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund für das Jahr 1905. I. Allgemeiner Teil. Verlag von Thaden & Schmemann, Essen.

Wie alljährlich, so enthält auch dieser Bericht sehr viel Interessantes, besonders in wirtschaftlicher Beziehung. Ganz besonders eingehend wird der Kampf zwischen Arbeitgebern und Arbeitern geschildert und besprochen. Ferner enthält der Bericht Mitteilungen über Produktion, Marktlage, Verkehrswesen, Gesetzgebung und Verwaltung. Wir werden bei Erscheinen des zweiten Teiles im Repertorium näher auf Einzelheiten eingehen. H. D.

Turbodynamos und verwandte Maschinen. Von Dr. **F. Niethammer**, o. ö. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Brünn. 144 S. mit 200 Fig. Verlag von Amberger, vorm. Bürgli, Zürich. 1906. Preis geb. 8 Mk.

Die direkte Kuppelung der Dynamos mit den Dampfturbinen bringt für den Bau der ersteren mancherlei Schwierigkeiten mit sich. Die Wickelungen, Isolationen u. s. w. können nur dann die grossen Tourenzahlen aushalten, wenn sie vorzüglich gearbeitet sind, und das bringt erheblich grössere Herstellungskosten mit sich, als man sie bei den gewöhnlichen Dynamos gewohnt ist. Die vorliegende genaue Beschreibung der Einzelheiten, die bei der Konstruktion zu beachten sind, dürfte den Elektrotechnikern sehr willkommen sein, besonders den Berechnungs- und Konstruktionsingenieuren elektrotechnischer Fabriken, auch den Ingenieuren für Dampfturbinenbau u. s. w. Verf. teilt seinen Stoff in die vier Hauptkapitel: Einleitung, Drehstromdynamos, Gleichstromdynamos, Ventilation und mechanisches Zubehör, Prüfung von Turbodynamos. H. D.

Neue gesetzliche und technische Vorschriften, betreffend Calciumcarbid und Acetylen, in Deutschland, Oesterreich und der Schweiz. Mit Erläuterungen und mit Anweisungen zur Prüfung von Acetylenanlagen. Von Prof. Dr. **J. H. Vogel,** Berlin. 110 S. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis geh. 2,50 Mk., geb. 3,40 Mk.

Dass diese sorgfältig zusammengestellte Sammlung der behördlichen und der von technischen Vereinen (z. B. vom Deutschen Acetylenverein) erlassenen Vorschriften nicht nur allen, die mit der Prüfung und Begutachtung von Acetylenanlagen betraut sind, sondern auch Fabrikanten von Acetylenapparaten und Besitzern von Anlagen von grossem Nutzen sein wird, ist mit der relativen Empfindlichkeit von Acetylenanlagen gegen falsche Behandlung sicher. So klar auch die gesetzlichen Vorschriften abgefasst sein mögen, so werden doch die Erläuterungen des Verf. den Lesern häufig Missverständnisse und dementsprechend Unglück ersparen. H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

La théorie moderne des phénomènes physiques, Radioactivité, Ions, Electrons. Von A. Righi. 125 S. Verlag von Eclairage électrique, Paris. 1906. Preis 3 Fr.

Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Von Max Planck. 222 S. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906. Preis geh. 7 Mk., geb. 7,80 Mk.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Basel. Als a. o. Professor für mathematische Physik wurde Privatdozent Dr. P. Gruner-Bern berufen.

Berlin (Universität). Prof. Dr. W. Löb-Bonn habilitierte sich für Chemie. — Der Verein Deutscher Ingenieure feierte sein 50jähriges Jubiläum unter grosser Teilnahme. Professor Muthmann-München hielt bei der Gelegenheit einen Vortrag über technische Methoden zur Verarbeitung des Stickstoffs.

Bonn. Prof. Dr. K. Kippenberger wurde zum Abteilungsvorsteher des chemischen Institutes ernannt.

Dresden. Prof. Dr. R. Möhlau (Chemie) wurde zum Geh. Hofrat ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1128. Chemisches Laboratorium der Bergakademie Freiberg i. S.

Nr. 1129. Hempel, Geh. Hofrat Prof. Dr. Walter, Dresden, Zellsche-Strasse 44.

„ 1130. Schlesinger, Dr. Hermann, Berlin, Hindersinstrasse 14.

Adressenänderung.

Nr. 952. Spitzer, jetzt: Essen (Ruhr), Heinicke-Strasse 15.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 6. Juli 1906. Nr. 27. (S. 457—476.)

ÜBER DIE GÜLTIGKEIT DES FARADAYSCHEN GESETZES FÜR METALLE MIT VERSCHIEDENWERTIGEN IONEN. I.

Von *R. Abegg*,
mit Experimenten von *J. Shukoff*.

Gewöhnlich nimmt man an, dass ein Metall mit einem solchen Aequivalent elektrolytisch abgeschieden oder aufgelöst wird, wie es der Valenzstufe seines dabei benutzten Salzes entspricht. Diese von der Erfahrung bestätigte Annahme scheint aber im Widerspruch mit der anderen, wonach die Ionen in dem Mengenverhältnis gebildet oder ausgefällt werden, wie sie in der Lösung in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektrode bestehen. Nach der Nernstschen Theorie[1]) erzwingt nämlich das Metall der Elektrode ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Ionen verschiedener Wertigkeit, da sie mit unter sich gleicher Spannung entladen oder gebildet werden müssen.

Sei z. B. die Valenz eines Ions n_o, eines anderen des gleichen Metalls n_i, so ist der Elektrode gegenüber das Potential der ersteren Ionenart

$$(1) \qquad \pi_o = \varepsilon_o - \frac{RT/F}{n_o} \log (o)$$

das der andern

$$(2) \qquad \pi_i = \varepsilon_i - \frac{RT/F}{n_i} \log (i).$$

Das Gleichgewicht beider Ionenarten mit der Elektrode, die ja nur einerlei Potential gegen die Lösung besitzen kann, erfordert $\pi_o = \pi_i$, also aus (1) und (2):

$$(3) \qquad \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_i}{RT/F} = \log \frac{\sqrt[n_i]{(i)}}{\sqrt[n_o]{(o)}}$$

oder

$$(3a) \qquad \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_i}{RT/n_o \cdot n_i \cdot F} = \log \frac{(i)\, n_o}{(o)\, n_i}.$$

Die auf der rechten Seite von (3) stehende Konzentrationsfunktion der beiden Ionenarten ist offenbar eine Konstante. Ihr Zahlenwert hängt wesentlich von der Differenz der elektrolytischen Potentiale ε_o und ε_i des Metalls gegen die beiden verschiedenen Ionenarten ab. Nehmen wir die i-Stufe als die höhere, d. h. $n_i > n_o$, so wird, da sie gewöhnlich die edlere, d. h. $\varepsilon_o > \varepsilon_i$ ist[2]),

$$\log \frac{(i)^{n_o}}{(o)^{n_i}} \text{ oder } \log \frac{(i)}{(o)^r} > 0$$

wo $$r = \frac{n_i}{n_o},$$

oder $$(i) > (o)^r.$$

Allgemein variiert jedenfalls das Konzentrationsverhältnis $(i)/(o)$ mit dem Absolutwert der Konzentration, da $(i)/(o)^r$ oder

$$(4) \qquad \frac{(i)}{(o)} = \text{konst. } (o)^{r-1}$$

ist, also in dem Sinne, dass bei abnehmender Absolutkonzentration der Ionen allmählich das Gleichgewichtsverhältnis $(i):(o)$ immer kleiner wird, resp. die niedrigere Stufe bevorzugt abgeschieden oder gelöst wird[1]).

Theoretisch scheint es also, als sollte ein wechselwertiges Metall sich nicht mit einer streng ganzzahligen Valenz abscheiden.

Vom Quecksilber, wo $n_i = n_o = 2$, ist z. B. durch die Messungen von Ogg[2]) und von Abel[3]) nachgewiesen, dass in seinen Lösungen die Mercuro- und Mercuri-Ionen im Gleichgewicht mit Metall das Verhältnis $(o):(i) = 120$ aufweisen.

In der Tat zeigen die folgenden Messungen, dass bei der Elektrolyse einer Quecksilbernitratlösung das Metall entsprechend jenen Gleichgewichts-Ionenkonzentrationen, also zu $^{120}/_{121}$ als o-, zu $^{1}/_{121}$ als i-Ion abgeschieden wird, so dass nur $^{120,5}/_{121} = 99,6\,\%$ derjenigen Menge abgeschieden oder gelöst werden, die bei vollständiger o-Wertigkeit auftreten müsste.

Das für die Elektrolyse angewandte Gefäss wurde nach dem Prinzip des elektrolytischen Zählers von Wright[4]) gemacht (Fig. 168).

Die Versuche wurden von Herrn Shukoff in folgender Weise ausgeführt. Zuerst wurde das abgewogene Quecksilber in den Anodenraum hineingebracht, dann wurde durch einen Trichter die Röhre mit Quecksilber gefüllt, welches als Kathode diente. Nach der Elektrolyse wurde der Hahn geöffnet und das Kathodenquecksilber in ein Gläschen ausgelassen. Dann wurde in ein anderes Gläschen das Anodenquecksilber ausgegossen. Es wurde gewaschen, mit Fliesspapier

---

1) Siehe besonders Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 539 (1897).

2) Siehe Abegg und Bodländer, Z. f. anorg. Chem. 20, 4 (1899).

1) Wie ich dies bereits in der Zeitschr. f. anorg. Chemie 43, 117 (1905) abgeleitet und valenztheoretisch gedeutet habe.

2) Ostw. Zeitschr. 27, 285 (1898).

3) Z. anorg. Chem. 26, 377 (1901).

4) Z. f. Elektroch. 11, 141 (1905).

getrocknet und endlich, um vollständig zu trocknen, durch eine schräg gestellte Röhre, in die eine Rinne aus Filtrierpapier eingelegt war[1]), in ein Wägegläschen eingegossen. *a* ist ein Rührer, welcher bei grösseren Stromstärken angewandt wurde.

Zuerst wurden Versuche mit einer KNO_3-Lösung angestellt, aber sie gelangen nicht, weil trotz eines geringen Zusatzes von HNO_3 die Fortwanderung von $H^{\cdot}$ das Entstehen basischer Salze an der Anode bewirkte.

Versuche mit einer Mercuronitratlösung, die mit Mercurinitrat und *Hg*-Metall geschüttelt war,

Fig. 168.

ergaben aber ziemlich gute Resultate. Zu einer $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung in 0,1 n. HNO_3 und zu einer $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung in 0,2 n. HNO_3 wurde etwas $Hg(NO_3)_2$ zugesetzt, so dass sie nach dem Schütteln mit *Hg*-Metall eine 0,1 n. $Hg_2(NO_3)_2$, bezw. 0,2 n. $Hg_2(NO_3)_2$ bilden mussten, und sie wurden bis zum Gleichgewicht mit *Hg* geschüttelt. Danach wurde eine Reihe von Elektrolysen mit diesen Lösungen ausgeführt. Es wurden folgende Resultate erhalten (siehe nachstehende Tabelle).

Die zweite Spalte gibt den Mittelwert aus der Abnahme der Anode und Zunahme der Kathode an, die dritte wurde aus dem Gewicht des im Voltameter ausgeschiedenen Silbers berechnet und zeigt, was die Gewichtsabnahme der Anode, bezw. die Zunahme der Kathode in dem Fall betrüge, wenn nur $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in die Lösung gehen oder sich abscheiden würden. Die

Stromstärke	Gefunden	Berechnet	Prozent
0,1 n. $Hg_2(NO_3)_2$ in 0,1 n. HNO_3.			
0,01	0,6462	0,6494	99,5
0,01	0,5463	0,5501	99,3
0,002	2,0149	2,0235	99,6
0,000 25	0,9890	0,9944	99,45
0,000 5	2,1376	2,1440	99,7
0,000 1	1,2724	1,2774	99,6
0,2 n. $Hg_2(NO_3)_2$ in 0,2 n. HNO_3.			
0,03	1,0759	1,0822	99,4
0,01	1,1609	1,1658	99,6
0,005	2,5103	2,5215	99,6
0,000 2	1,7888	1,8006	99,35

vierte Spalte gibt das Resultat der Elektrolyse in Prozenten der so berechneten Menge an.

Dasselbe Verhältnis der Ionen *o* : *i* besteht nun aber auch bei Berührung mit *Hg*-Metall in einer Reihe von Komplexsalzlösungen, die ihr gesamtes Quecksilber völlig in der Mercuriform zu enthalten scheinen. Wenn nämlich die Mercuri-Ionkonzentration durch Komplexbildung so klein ist, dass die ihr entsprechende 120fache Mercuro-Ionkonzentration nicht ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt des entsprechenden (schwerlöslichen) *o*-Salzes herzustellen, so sind in der Lösung, wie besonders Sherrill[1]) bei Cyanid-, Jodid-, Sulfid-, Bromid-, Rhodanid- u. s. w. Lösungen gezeigt hat, die *i*-Komplexsalze ohne nachweisbare gelöste Mengen der *o*-Stufe mit Quecksilbermetall im Gleichgewicht.

Wie verläuft nun die Elektrolyse einer solchen Lösung?

A) Kathode:

1. Der erste differentiale Stromstoss möge die um die *Hg*-Elektrode vorhandenen Gleichgewichtsmengen von $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion ausfällen. Diese differentiale Menge von *Hg*-Metall wird also jedenfalls mit gemischter Wertigkeit ausgeschieden.

2. Nunmehr müssen für den Fortgang der Elektrolyse neue Ionen geschafft werden. Für *i*-Ion besitzt der Elektrolyt ein Reservoir: es entsteht durch Zerfall des *i*-Komplexes in seine Ionenkomponenten. Für *o*-Ion ist keine unmittelbare Quelle vorhanden; solches kann nur neu gebildet werden, indem so viel *i*-Ion je 1 Atom *Hg*-Metall der Elektrode entnimmt, bis die Gleichgewichtsmenge von *o*-Ion entstanden ist.

3. Durch den zweiten differentialen Stromstoss wird nun diese aus *i*-Ion des Elektrolyten und Metall der Elektrode gebildete Menge *o*-Ion als Metall abgeschieden. Wie ersichtlich, gewinnt dadurch die Elektrode nur so viel an Metallgewicht, als die betreffende Anzahl von Coulombs an *i*-Ion entladen kann; denn alles entladene *o*-Ion hatte ja seinen *Hg*-Mehr-

1) Bolton, Z. f. Elektroch. **2**, 73, 93, 183 (1895).

1) Abegg und Sherrill, Z. f. Elektroch. **9**, 549 (1903); Sherrill, Z. physik. Chem. **43**, 705 (1903); Sherrill und Skowronski, Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 30 (1905); Grossmann, Z. anorg. Chem. **43**, 356 (1905).

gehalt gegenüber *i*-Ion vorher der Elektrode entnommen.

Da dieses Spiel sich fortdauernd wiederholt, so kann in solchem Fall der Gewichtszuwachs der Elektrode in endlichen Zeiten, gegen die das Stadium 1. verschwindet, nur so gross sein, als wenn nur *i*-Ion entladen würde, trotzdem in Wirklichkeit intermediär *o*-Ion auftritt und zur Entladung kommt.

Nicht anders gestaltet sich das Resultat, wenn *i*-Ion nicht durch Metalladdition, wie bei *Hg*, sondern durch Valenzverringerung, wie bei *Cu*, in *o*-Ion übergeht. Nur fliesst dann immer eine gewisse Anzahl von Coulombs ohne Metallabscheidung in die Elektrode ab, um die für das Gleichgewicht erforderte Menge von *o*-Ion nachzubilden, wenn dieses durch die Elektrolyse ausgefällt wurde. Es lässt sich leicht übersehen, dass auch hier die Gewichtszunahme der Kathode in endlichen Zeiten nur der reinen *i*-Valenz entspricht.

B) Anode:

Auch hier ergibt sich dasselbe Resultat: Jedes Stromdifferential erzeugt zwar *o*- und *i*-Ion im Gleichgewichtsverhältnis; da jedoch die *i*-Konzentration durch die Komplexbildung stets bis auf den kleinen Dissociationsbetrag des Komplexions fortgeräumt wird, so kann auch die gleichzeitig durch den Strom gebildete *o*-Ionenquantität nicht bestehen bleiben, sondern sie geht in *i*-Ion über, sei es unter Metallrückgabe an die Elektrode (Fall $Hg_2^{\cdot\cdot} \longrightarrow Hg^{\cdot\cdot} + Hg$), sei es unter Beanspruchung von Coulombs, die ohne gleichzeitige Metallentnahme der Elektrode entzogen werden (Fall $Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} - \oplus$). In beiden Fällen tritt also auch hier an der Anode die reine *i*-Wertigkeit in die äussere Erscheinung.

Die Möglichkeit einer Abscheidung oder Auflösung des Metalles im Gleichgewichtsäquivalenzverhältnis wird in den eben besprochenen Fällen dadurch verhindert, dass das *o*-Ion sich nicht ohne Konzentrationsänderung abscheiden oder ansammeln kann.

Solche Möglichkeit lässt sich aber realisieren, wenn man Komplexlösungen benutzt, die an *o*-Salz gesättigt sind und dies als Bodenkörper enthalten.

Von den folgenden beiden Versuchen erfüllte einer (I) diese Bedingung; er enthielt eine KJ-Lösung, gesättigt an Hg_2J_2 (also K_2HgJ_4); der andere (II) zum Vergleich eine an KJ gleiche, aber an Hg_2J_2 ungesättigte Lösung.

Die an Merkurosalz gesättigte Lösung I ergab bei ungefähr 65 stündiger Elektrolyse mit etwa 10^{-4} Amp. zwischen amalgamierten Goldelektroden eine Gewichtszu-, bezw. -abnahme von im Mittel 20,2 mg, während die andere an Merkuro halbgesättigte Lösung II (in Serie zu I geschaltet, also mit gleichem Strom in gleicher Zeit) im Mittel 10,2 mg *Hg* an einer Elektrode verlor, an der anderen gewann. Die Faradaysche Konstante des Quecksilbersalzes scheint also hiernach, unserer Voraussicht entsprechend, trotzdem das in Lösung befindliche Quecksilbersalz merklich die gleiche *i*-Valenzstufe besitzt, in I doppelt so gross als in II zu sein.

Diese gemeinsam mit mir ausgeführten und weitere Versuche wird Herr Dr. T. Estreicher in einem weiteren Aufsatz ausführlicher mitteilen.

Breslau, Juni 1906.

(Eingegangen: 5. Juni.)

CHEMISCHE KINETIK IN KONZENTRIERTER SCHWEFELSÄURE. (ZERFALL DER OXALSÄURE.)

Von *G. Bredig* und *D. M. Lichty*.

Die konzentrierte Schwefelsäure ist ein in mehrfacher Beziehung für den Physikochemiker interessanter Stoff[1]), besonders auch bei der Betrachtung als Hydratschmelze H_2SO_4. Der Zustand solcher Hydratschmelzen ist ja besonders vom Standpunkte der chemischen Theorie konzentrierter Lösungen ein anregendes Problem, mit welchem sich namentlich Bakhuis Roozeboom, Le Chatelier, van't Hoff, Gahl, Küster und Kremann[2]) von thermodynamischen Gesichtspunkten (Dampfdrucke, Gefrierpunkte) aus beschäftigt haben, ohne dass freilich das Problem vollständig gelöst wäre. Vom Standpunkte der **Kinetik** chemischer Reaktionen hat man aber meines Wissens bisher die Bestandteile dieser Schmelzen noch nicht behandelt, wenn man von der speziellen Arbeit Lidburys[1]) auf Ostwalds Anregung über die Kristallisationsgeschwindigkeit von H_2SO_4 bei Zusatz der Komponenten H_2O und SO_3 oder derjenigen Goldschmidts und Salchers[2]) über Aminolyse absieht. Da man aber z. B. in verdünnten wässerigen Lösungen gute Er-

1) Vergl. Pfaundler und Schnegg, Wien. Akad. **71** (II), 351 (1875); F. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 69 (1882); R. Knietsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 4069 (1901); J. Domke und W. Bein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 125 (1905); P. Walden, ebenda **29**, 383 (1901); E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 129 (1905); O. Sackur, Z. f. Elektroch. **8**, 80.

2) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 31 (1889); van't Hoff, Vorlesungen **1**, 63 u. 66; W. Stortenbeker, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 201 (1892); Le Chatelier, ebenda **21**, 557 (1896); H. W. Bakhuis Roozeboom und A. H. W. Aten, ebenda **53**, 449 (1905); R. Kremann, Z. f. Elektroch. **12**, 259 (1906); R. Gahl, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 206 (1900).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 453 (1902).

2) Ebenda **29**, 89 (1899).

folge erst durch Kombination thermodynamischer, elektrochemischer und reaktions**kinetischer** Methoden erzielt hat, schien es mir nicht ausgeschlossen, auch in solchen Schmelzen, z. B. von H_2SO_4 ebenfalls mit den Methoden der chemischen Kinetik über die relativen Mengen von SO_3 und H_2O oder anderer Komponenten etwas zu erfahren.

Ich habe daher die konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel gewählt, um in ihr allerhand Reaktionen kinetisch zu messen, besonders beim Zusatz variabler H_2O- und SO_3-Mengen, sowie eventuell später von Sulfaten und anderen Stoffen.

Während ich in einer früheren Arbeit mit J. Brown[1]) die Oxydationswirkungen der Schwefelsäure behandelt habe, habe ich diesmal mit Herrn Lichty[2]) die chemische Kinetik des eigentümlichen und allbekannten Zerfalls der kristallwasserfreien Oxalsäure nach der Bruttogleichung

$$(CO_2H)_2 = CO_2 + CO + H_2O$$

untersucht. Wir haben uns durch besondere Gasanalysen überzeugt, dass sowohl aus nahezu 100 % wie aus 50 % Schwefelsäure obiges Gasgemisch von 50 % CO_2 und 50 % CO wirklich entsteht. Gleich beim Beginn der kinetischen Arbeit zeigte sich eine Schwierigkeit, deren Aufklärung aber sehr bald gefunden wurde. Im Sinne der gewöhnlichen chemischen Analyse anscheinend gleichkonzentrierte Schwefelsäuren aus verschiedenen Vorratsflaschen ergaben nämlich enorme Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeit, welche leicht durch Titrieren mit Permanganat verfolgt werden konnte. Dabei waren Parallelversuche mit derselben Schwefelsäureprobe durchaus übereinstimmend. Die Tatsache nun, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in sogen. 100prozentiger H_2SO_4 mit fortschreitendem Reaktionsstadium ganz ausserordentlich schnell sank, legte den Gedanken nahe, dass das sich bei der Reaktion bildende **Wasser** bereits in sehr geringen Mengen einen grossen verzögernden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Als wir daher die Oxalsäure bis auf $^1/_{40}$ molar mit konzentrierter Schwefelsäure verdünnten, war der Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion geringer und das Zeitgesetz derselben näherte sich um so mehr der ersten Ordnung, je mehr Wasser wir der konzentrierten Schwefelsäure von vornherein zugesetzt hatten, so dass die Reaktion von einem Wasserzusatz von ungefähr 0,6 % ab zur H_2SO_4 bei $^1/_{40}$ molarer Oxalsäure monomolekulare Geschwindigkeitskonstanten k gibt, wie die folgende Tabelle beweist.

0,7 g Wasser auf 100 g H_2SO_4			1,0 g Wasser auf 100 g H_2SO_4		
Zeit Min.	$KMnO_4$-Titer ccm	k bei 70°	Zeit Min.	$KMnO_4$-Titer ccm	k bei 70°
0	10,10	—	0	10,56	—
15	8,30	0,0131	40	8,11	0,0066
40	5,90	0,0135	100	5,35	0,0070
75	3,64	0,0137	190	2,86	0,0070
120	2,07	0,0127	310	1,27	0,0068
175	1,03	0,0127			

Gleichzeitig aber ergab sich, dass bereits äusserst kleine Unterschiede im Wassergehalt der sogen. 100prozentigen H_2SO_4, welche mit der gewöhnlichen chemischen Analyse kaum mehr leicht feststellbar waren, wie z. B. der Zusatz von nur 0,1 % Wasser die Reaktionsdauer für denselben Umsatz z. B. von etwa 1 Stunde auf 17 Stunden erhöhten. Damit war die Erklärung für die Abweichungen verschiedener Schwefelsäurevorräte gegeben und es handelte sich für uns nun darum, den spurenhaften Wassergehalt der 100prozentigen Schwefelsäure schärfer zu definieren, als es die chemische Analyse tut. Aus den Untersuchungen von Kohlrausch, Pfaundler und Schnegg sowie von Knietsch (l. c.) wissen wir nun, wie empfindlich gerade nicht weit von der Zusammensetzung H_2SO_4 der Gefrierpunkt und die elektrische Leitfähigkeit gegen geringe Wasserzusätze ist, und wir entschlossen uns daher, letztere Eigenschaft bei möglichst reiner Schwefelsäure zunächst als geeigneteres Kriterium ihres Wassergehaltes zu benutzen (als wie die chemische Analyse auf SO_3). Es hat sich nun allerdings herausgestellt, dass auch diese Kriterien noch viel weniger scharf, als die chemische Reaktionsgeschwindigkeit selbst sind, bei der Genauigkeit und Bequemlichkeit der elektrischen Methode war es uns aber doch immerhin möglich, wenigstens so grobe Unterschiede im Wassergehalt, z. B. von 0,02 %, wie sie bei gewöhnlicher chemischer Analyse noch unkontrollierbar waren, zu vermeiden. Natürlich haben wir nun zunächst alle Messungen aus einem grossen Vorratsballon mit reinster konzentrierter Schwefelsäure vom Gefrierpunkte + 10,43° angestellt, der uns durch die Freundlichkeit des leider viel zu früh verstorbenen Herrn Direktor Dr. Knietsch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt war. Die Gewichtsanalysen ergaben uns den Mittelwert 100,08 % H_2SO_4, während man in Ludwigshafen titrimetrisch den Wert 100,03 % festgestellt hatte. Vor der Hand wollen wir diese Säure als „Muster 100,00 %“ bezeichnen, da man jederzeit

1) Ebenda **46**, 502 (1903).

2) Die ausführliche Arbeit soll an anderer Stelle erscheinen.

durch Geschwindigkeitsmessung (und Leitfähigkeitsmessung) andere Säureproben mit dieser Säure und ihren Verdünnungen auf Grund unserer Messungen leicht wird vergleichen und anschliessen können. Diese Säure ergab uns nun mit $^1/_{40}$ molarer wasserfreier Oxalsäure im Liter die erste Kurve 0,00 $^0/_0$ H_2O in Fig. 169 bei 25°,0 (Ordinaten umgesetzte Mengen, Abscissen Zeiten [1])), während Wasserzusätze in Stufen von nur 0,01 $^0/_0$ die in unserer Fig. 168 **deutlich sichtbaren** grossen Unterschiede der **Reaktionszeiten** t (z. B. für Sinken des Titers von 8 ccm bis auf 4 ccm $KMnO_4$) **ergaben.** Bei 0,1 $^0/_0$ Wasserzusatz ist die Reaktion schon so **stark verzögert**, dass wir bei weiterem Wasserzusatz bereits auf 45°,0 gehen mussten (Fig. 170), und auch hier steigt die Reaktionsdauer $t_{8\rightarrow 4}$ für den Umsatz 8 ccm bis 4 ccm noch von 40 Minuten bei 0,1 $^0/_0$ Wasser auf mehr als 20 Stunden bei 0,6 $^0/_0$ Wasser, so dass wir bei weiterem Wasserzusatz auf 70°,0 und schliesslich bei 3 $^0/_0$ Wasser auf 98°,0 gehen mussten, um genügend schnelle Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Da von 0,7 $^0/_0$ Wasser ab mit $^1/_{40}$ mol. entwässerter Oxalsäure schon befriedigende monomolekulare Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden, so seien in der Tabelle S. 463 die Leitfähigkeiten $\varkappa$ bei 25°,0 in recipr. Ohm pro Kubikcentimeter und von 0,6 $^0/_0$ Wasser an die Geschwindigkeitskonstanten k dieser Säuremischungen bei obigen Temperaturen zusammengestellt, ebenso für konzentriertere Säure die Zeiten $t_{8\rightarrow 4}$ gleichen chemischen Umsatzes (entsprechend einem Titerabfall von 8 auf 4 ccm ungefähr $^1/_{200}$ molarer $KMnO_4$) in Minuten zur Veranschaulichung der Reaktionsgeschwindigkeit verzeichnet sind. Die Anfangskonzentration der wasserfreien Oxalsäure betrug stets $^1/_{40}$ Mol im Liter und entsprach einem Titer von 11,5 ccm $KMnO_4$ pro 10 g Mischung.

Wie wir aus der Tabelle S. 463 sehen, ist stets die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. die Zunahme der Reaktionsdauer $t_{8\rightarrow 4}$ und die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante k) prozentisch ganz ausserordentlich viel grösser als die Zunahme der

Fig. 169.

1) Da die erste Titration nach Erlangung der übrigens innerhalb 0°,1 konstanten Thermostattemperatur natürlich nicht stets bei derselben Konzentration der Oxalsäure erreicht werden konnte, sind die direkt erhaltenen Kurven so in Richtung der Abscisse zwecks exakterer Vergleichbarkeit verschoben worden, dass je zwei aufeinander folgende Kurven von demselben Anfangspunkte, d. h. von demselben Titer der Oxalsäure ausstrahlen. Ohne diese exakte Korrektur sind die zu demonstrierenden Unterschiede sogar noch grösser.

elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ für gleichen Wasserzusatz. Demnach erscheint diese chemische Geschwindigkeitsmessung unter Umständen, weil viel empfindlicher als die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, geeignet zur analytischen Feststellung äusserst geringer Unterschiede im Wassergehalte reiner konzentrierter Schwefelsäuren, dagegen ist ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit wohl häufig genauer und rascher messbar, wenn auch viel änderungen ihrer chemischen Wirksamkeit in diesem Falle gezeigt haben, was übrigens auch noch in anderen Fällen zu erwarten ist und z. B. Knietsch auch schon bezüglich der Angreifbarkeit des Eisens festgestellt hat. Der Unterschied ist in unserem Falle so gross, dass bei einem Ueberschuss von 1 % SO_3 über die Formel H_2SO_4 die Zersetzung der wasserfreien $^1/_{40}$ molaren Oxalsäure bei 0° unmessbar schnell wird, bei Ueberschuss von 1 % Wasser dagegen stundenlangen Erwärmens auf 70° bedarf.

Fig. 170.

weniger empfindlich für geringe Unterschiede im Wassergehalt. Verunreinigungen mit schwefelsauren Salzen haben, wie wir uns eben überzeugt haben, einen ungefähr zehnmal so kleinen verzögernden Einfluss als der gleiche Prozentgehalt an Wasser. Genauere Untersuchung hierüber behalten wir uns vor, ebenso den Vergleich mit den Dampfdrucken besonders bei grösseren Wasser- oder (Oleum-) SO_3-Zusätzen. Das eine lässt sich jedenfalls bereits sagen, dass äusserst geringe Aenderungen im Wassergehalte der konzentrierten Schwefelsäure sehr grosse, quantitativ messbare Ver-

Auf welches Gleichgewicht im chemischen Zustande der konzentrierten Schwefelsäurehydratschmelze der Einfluss des Wasserzusatzes sich geltend macht, muss späteren Erörterungen vorbehalten bleiben, jedenfalls existiert im Minimum der elektrischen Leitfähigkeit kein Maximum oder Minimum der chemischen Wirkung auf Oxalsäure. Zwischen 0,15 und 3 % Wasser scheint die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxalsäurezersetzung ungefähr umgekehrt proportional dem Quadrate der zugesetzten Wassermenge zu sein. Sie hängt von einem Bestandteile der konzentrierten

Prozente Wasser	Geschwindigkeitsmessung		Spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ bei 25°
auf 100 g H_2SO_4			
0,00	$t_{8\rightarrow4}$ = 37	bei 25°,0	0,01042
0,010	54		0,01068
0,020	86		0,01080
0,030	123		0,01122
0,040	158		0,01177
0,050	220		0,01209
0,070	321		0,01352
0,100	647		0,01560
0,100	40	bei 45°,0	0,01560
0,150	71		0,01998
0,200	121		0,02377
0,300	288		0,03123
0,400	494		0,03738
0,50	1065		0,04303
0,60	1216		0,04796
0,60	k = 0,018 1	bei 70°,0	0,04796
0,70	0,013 1		0,0528
0,80	0,010 2		0,0568
1,00	0,006 8		0,0641
1,20	0,004 9		0,0710
auf 100 g Gemisch			
1,50	0,003 15		0,0793
2,00	0,001 93		0,0910
3,00	0,000 94		0,1069
3,00	0,023 7	bei 98°,0	0,1069
4,0	0,014 6		0,1181
6,0	0,006 9		0,1293
8,0	0,004 0		0,1324
10,0	0,002 22		0,1300
15,0	0,000 73		0,1226
20,0	0,000 294		0,1390

Schwefelsäure (z. B. SO_3 oder $H_2S_2O_7$ oder dergleichen) oder von einem Zwischenprodukte der Reaktion ab, dessen aktive Menge durch Wasserzusatz sehr stark zurückgeht. Im Sinne der Hypothese der Zwischenreaktionen könnte man etwa in erster Reaktionsstufe an die Bildung eines sehr unbeständigen Oxalsäureanhydrides

$$\begin{array}{l} CO \\ | \quad \rangle O \\ CO \end{array}$$

denken[1]) oder an die Bildung einer Verbindung von Schwefelsäure und Oxalsäure (Acylschwefelsäuren nach H. Meyer[2]) und anderen) unter Wasseraustritt. Dieses intermediäre Produkt könnte dann weiter in einer nicht umkehrbaren Reaktion zerfallen. Doch sind dies vorläufig nur Hypothesen. Erwähnt sei noch, dass einer meiner Mitarbeiter, Herr W. Fränkel bei einer ganz anderen Reaktion ebenfalls einen grossen verzögernden Einfluss geringer Wassermengen (0,18% erniedrigen die Geschwindigkeitskonstante um 22%) bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Diazoessigester in Gegenwart von Pikrinsäure als Katalysator gefunden hat[3]).

(Eingegangen: 7. Juni.)

1) Vergl. z. B. O. Diels und B. Wolf, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 689 (1906).

2) Wiener Monatsh. f. Chemie **24**, 840 (1903); **25**, 1201 (1904); O. Stillich, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 1242 (1905).

3) G. Bredig und W. Fränkel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 1756 (1906); vergl. die wichtige Arbeit von H. Goldschmidt und E. Sunde über Esterbildung, ebenda **39**, 711 (1906); siehe auch R. Wegscheider, ebenda **39**, 1055 (1906).

ÜBER DAS CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE VERHALTEN DER NICKELOXYD-ELEKTRODE IM JUNGNER-EDISON-AKKUMULATOR.

Von *Julian Zedner*.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

In einer früheren Abhandlung[1]) wurde nachgewiesen, dass die positive Elektrode des Jungner-Edison-Akkumulators als wirksame Substanz das Oxyd, bezw. ein Oxydhydrat des dreiwertigen Nickels enthält, eine Tatsache, die vorher wohl ebenso oft vermutet wie bestritten worden war. Es war aber damals noch nicht gelungen, die Hydratationsstufe des im Akkumulator wirksamen Nickelsesquioxydes zu ermitteln. Denn die Analysen hatten zwar eine konstante Oxydationsstufe, aber einen sehr wechselnden Wassergehalt ergeben. Auf diesen hatte jedoch die Art des Trocknens einen wesentlichen Einfluss; und es musste daher in der Folge bei diesen Bestimmungen systematisch vorgegangen werden. Hierüber soll nun im ersten Kapitel der vorliegenden Abhandlung berichtet werden.

1) J. Zedner, Z. f. Elektroch. **11**, 809 (1905).

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Nachdem einige einfache Versuche, zu einem konstanten Wassergehalt zu gelangen, missglückt waren, wandte ich mich einer etwas langwierigeren, aber einwandfreieren Methode zu. Diese beruht auf einem von Pareau[1]) angegebenen Prinzip und ist häufig zur Auffindung der verschiedenen Hydrate chemischer Substanzen angewandt worden. Sie besteht darin, dass man den Zusammenhang zwischen Wasserdampfdruck und Wassergehalt ermittelt. Ein wasserreicheres Hydrat hat im allgemeinen einen höheren Dampfdruck als ein wasserärmeres; und zwar ist die Aenderung bei kontinuierlicher Entwässerung

1) A. H. Pareau, Wied. Ann. **1**, 39 (1877).

keine allmähliche, sondern von Hydrat zu Hydrat sprungweise.

Bringt man z. B. die Substanz über Schwefelsäure von verschiedenem Dampfdruck, wobei man von verdünnter zu immer konzentrierterer Säure übergeht, und wartet, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Hydrat und Säure eingestellt hat, so wird man so lange ein Hydrat mit konstantem Wassergehalt erhalten, bis man zu einer Säure kommt, deren Dampfdruck kleiner ist als der des Hydrates; dieses gibt dann Wasser ab und geht in ein wasserärmeres Hydrat über, das dann seinerseits wieder konstant bleibt, bis sein Dampfdruck grösser ist als der der Schwefelsäure u. s. w.

Die für diese Untersuchungen benutzten Substanzen stellte ich aus alkalischer Nickelsulfatlösung anodisch in dünnen Schichten auf grossen nicht mattierten Platinschalen dar, und brachte sie in lufttrockenem Zustande in Exsikkatoren, die mit verschieden konzentrierten Schwefel-

Fig. 171.

säuren gefüllt waren. Die Brauchbarkeit dieser Methode zur Bestimmung der Wasserdampfspannung fester Hydrate ist von van Bemmelen[1]) gezeigt worden. Zwölf verschiedene Konzentrationen wurden angewandt, von 25 prozentiger bis zu 98 prozentiger Schwefelsäure. Die Exsikkatoren wurden in einem dunklen Raume aufgestellt, dessen Temperatur ausreichend konstant war und 8 ± 1^0 C. betrug. Die Schalen mit dem Hydrat blieben so lange im Exikkator, bis sie bei mehreren Wägungen ein konstantes Gewicht zeigten, was nach 8 bis 14 Tagen der Fall zu sein pflegte. Alsdann wurde der Wassergehalt ermittelt, und zwar meist in der Weise, dass von der gewogenen Substanz der Gehalt an „aktivem" Sauerstoff und an Nickel bestimmt wurde; denn ein Erhitzen der Substanz zur Vertreibung des Wassers musste wegen der Zersetzbarkeit des Nickelsesquioxydes beim Glühen vermieden werden. Da die Platinschalen sehr schwer (40 bis 50 g) im Vergleich zu der darauf befindlichen Substanz (0,15 bis 0,2 g) waren, so sind die Analysenresultate nicht so genau, dass etwa Bruchteile von Molekülen im Wassergehalt der Hydrate exakt ermittelt werden konnten, die ja natürlich nicht ausgeschlossen erscheinen; vielmehr muss ich mich darauf beschränken, die Anzahl der Wassermoleküle in ganzen Zahlen anzugeben, eine kleine Willkür, die aber für den vorliegenden Zweck kaum von Belang ist.

Die erhaltenen Werte sind in Fig. 171 durch Kreuzchen dargestellt. Die Dampfdrucke der Schwefelsäuren sind als Abscissen, die Anzahl Mol H_2O, die auf 1 Mol Ni_2O_3 kommen, als Ordinaten aufgetragen. Die Grösse des Dampfdruckes wurde aus den Angaben von Sorel und Regnault[1]) durch Interpolation bestimmt.

Danach ist oberhalb 3 mm das Hydrat $Ni_2O_3 \cdot 6H_2O$ beständig, unterhalb das Hydrat $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$. Ein dazwischen liegendes Hydrat scheint nicht zu existieren. Es handelt sich hier, soweit man aus diesen Versuchen schliessen kann, also um chemische Hydrate und nicht etwa um Absorptionsverbindungen im Sinne der von van Bemmelen[2]) gegebenen Unterscheidung.

Welches von den beiden Hydraten nun das im Akkumulator wirksame ist, davon kann erst später im folgenden Kapitel die Rede sein.

2. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration der Kalilauge.

A) Theoretisches.

Die Abhängigkeit der EMK von der Konzentration der Kalilauge kann uns Aufschluss darüber geben, ob bei der Betätigung der Elektrode Hydrate gebildet werden. Enthält nämlich die geladene Akkumulatorplatte das wasserfreie Oxyd Ni_2O_3, die entladene das wasserfreie Oxydul NiO, so ist das Wasser des Elektrolyten an der Reaktion nicht beteiligt. Da ferner das Kaliumhydroxyd auch nichts mit dem stromliefernden Prozess zu tun hat, vielmehr nur die elektrolytische Leitung besorgt, so muss notwendig für den Fall, dass wir es mit wasserfreien Oxyden zu tun haben, die EMK der Elektrode unabhängig von der Laugenkonzentration sein. Spielt dagegen das Wasser durch Hydratbildung eine Rolle bei der Reaktion, so muss die EMK eine verschiedene sein, je nachdem die Lauge verdünnter oder konzentrierter gewählt wird.

Es zeigt sich nun, dass das Potential der Nickeloxydelektrode, z. B. gegen Wasserstoff in der gleichen Lösung gemessen, mit wachsender Laugenkonzentration abnimmt. Daraus ist zu schliessen, dass bei der Betätigung der Elektrode dem Elektrolyten Wasser entzogen wird: denn je verdünnter die Lauge ist, eine um so grössere elektromotorische Kraft zeigt die Nickeloxydelektrode. Zur quantitativen Ermittlung

1) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 315 (1896).

1) Nach den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein.

2) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 18, 24 (1898).

dieser Abhängigkeit eignet sich auch in theoretischer Beziehung vorzüglich die Kombination

$$Ni_2O_3 \cdot aq \mid KOH \mid H_2.$$

Die Betätigung dieser Zelle liesse sich für den Fall der wasserfreien Oxyde durch die einfache Gleichung

$$Ni_2O_3 + H_2 = 2\,NiO + H_2O$$

darstellen. Nach dem oben Gesagten muss aber das Nickeloxydul wasserreicher sein als das Oxyd; und die Gleichung enthält demnach die allgemeine Form

$$Ni_2O_3\,x\,H_2O + H_2 + (n-1)\,H_2O = [NiO]_2 \cdot (x+n)\,H_2O, \quad (1)$$

wobei $2\,NiO$ Moleküle n Moleküle H_2O mehr enthalten als $1\,Ni_2O_3$-Molekül. Der Wert von n lässt sich bestimmen, indem man die elektromotorische Kraft obiger Kombination in verschieden konzentrierten Kalilaugen misst. Zur Berechnung dient für höhere Konzentrationen (siehe weiter unten) folgende einfache von Dolezalek[1]) angegebene Gleichung:

$$E_1 - E_2 = a \cdot \frac{0{,}861}{2}\, 10^{-4} \cdot T \cdot (\nu_2 - \nu_1)\ \text{Volt}^{2)} \quad (2)$$

Hierin bedeutet a eine für Kalilauge charakteristische Konstante; T die absolute Temperatur; ν_1, bezw. ν_2 die Anzahl an Molen KOH, die pro Mol Wasser in der Lösung vorhanden sind; E_1, bezw. E_2 die zu diesen Konzentrationen zugehörigen elektromotorischen Kräfte.

Gleichung (2) ist entwickelt aus der Arbeitsgleichung

$$A = -RT \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\delta \ln p}{\delta \nu}\, d\nu,$$

worin

$$-\frac{\delta \ln p}{\delta \nu} = \text{konst.} = a$$

gesetzt ist; diese Vereinfachung ist aber nur statthaft oberhalb der Konzentration $\nu = 0{,}1$, da erst hier der Logarithmus der Dampfspannung annähernd geradlinig mit ν abnimmt. Daher gilt Gleichung (2) nur oberhalb $\nu = 0{,}1$, d. h. für mindestens $5^1/_2$fach normale Kalilauge.

B) Versuchsanordnung.

Meine Messungen führte ich in Laugen von den Konzentrationen

$$\nu = 0{,}1, \quad \nu = 0{,}2 \text{ und } \nu = 0{,}3$$

aus, das sind 23,7-, bezw. 38,4-, bezw. 48,3prozentige Kaliumhydroxydlösungen. Für solche ist, wie erwähnt, die Anwendung der obigen Gleichung möglich.

Die Wasserstoffelektrode machte in den konzentrierten Laugen anfangs grosse Schwierigkeiten. Hinreichende Konstanz erzielte ich erst bei Anwendung reinsten Merckschen Kaliumhydroxyds, und dadurch, dass ich den mit Kaliumpermanganat gereinigten Wasserstoff, bevor er in das Elektrodengefäss eintrat, durch eine Waschflasche leitete, die mit Kalilauge von der in der Zelle befindlichen Konzentration beschickt war, so dass etwa noch vorhandene, störende Verunreinigungen zurückgehalten wurden und die Lauge in der Zelle durch mitgerissene Flüssigkeit nicht in ihrer Konzentration geändert werden konnte. Ausserdem sorgte ich für Luftabschluss der Zelle, um Störungen durch Kohlensäureaufnahme zu vermeiden. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln war die Wasserstoffelektrode nach wenigen Stunden auch in der konzentriertesten angewandten Lauge hinreichend konstant.

Die Messungen wurden durch Kompensation, mit dem Elektrometer als Nullinstrument, ausgeführt.

C) Messresultate.

Die Ergebnisse meiner Messungen sind in folgender Tabelle enthalten; die Beträge der elektromotorischen Kräfte für jede einzelne Konzentration sind die Mittelwerte aus je sechs Messungen, die um wenige Millivolt schwankten.

Temperatur konstant 11° C.

Konzentration	EMK in Volt	Differenz in Millivolt
$\nu = 0{,}1$	1,314	11
$\nu = 0{,}2$	1,303	10
$\nu = 0{,}3$	1,293	

Die Differenz $E_1 - E_2$ beträgt demnach im Mittel 10,5 Millivolt.

Da nun die Gleichung (2) für Zersetzung von 1 Mol H_2O gültig ist, so erhalten wir für Zersetzung von $n-1$ Mol H_2O

$$E_1 - E_2 = (n-1) \cdot a \cdot 0{,}43 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot (\nu_2 - \nu_1)\ \text{Volt}. \quad (3)$$

Im vorliegenden Falle ist

$$a = 3{,}9 \ [\text{für Kalilauge}^{1)}],$$

$$T = 284^0,$$

$$\nu_2 - \nu_1 = 0{,}2 - 0{,}1 = 0{,}3 - 0{,}2 = 0{,}1.$$

Nach Einsetzung dieser Zahlenfaktoren geht Gleichung (3) über in:

$$E_1 - E_2 = (n-1) \cdot 4{,}8 \ \text{Millivolt};$$

da nun

$$E_1 - E_2 = 10{,}5 \ \text{Millivolt}$$

gefunden wurde, so ist

$$n = \frac{10{,}5}{4{,}8} + 1 = 3{,}2.$$

Setzt man diesen Wert für n in Gleichung (3) ein und drückt E_2 und ν_2 durch entsprechende Werte aus obiger Tabelle aus, so erhält man für die EMK der Kombination

1) F. Dolezalek, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 5, 99 (1903).

2) Im Original lautet die linke Seite der Gleichung: $E_2 - E_1$, da sie dort für Wasserbildung gegeben ist; hier muss sie mit -1 multipliziert werden, da im vorliegenden Falle eine Aufnahme von Wasser aus dem Elektrolyten stattfindet.

1) F. Dolezalek, l. c., S. 95.

Nickeloxyd | Kalilauge | Wasserstoff
für eine beliebige Konzentration oberhalb $\nu = 0,1$ die mit sehr grosser Annäherung erfüllte lineare Gleichung $E = 1,323 - 0,1\,\nu$, deren Gültigkeit man auch ohne weiteres aus der Tabelle erkennt.

Aus dem Werte von n ergibt sich nun ferner das wichtige Resultat, dass das im geladenen Akkumulator vorhandene Nickelsesquioxydmolekül (wenigstens annäherd) 3 Moleküle Wasser weniger hat als zwei durch die Entladung entstandene Oxydulmoleküle; und die Reaktionsgleichung (1) erhält demnach die Form

$$Ni_2O_3 \cdot xH_2O + H_2 + 2H_2O = [NiO]_2 \cdot (x+3)H_2O. \quad (4)$$

In dieser Gleichung ist nun nur noch der Wert von x unbekannt. Die oben beschriebene Ermittlung des Wassergehaltes des anodisch gebildeten Nickeloxydes hat die Existenzfähigkeit zweier Hydrate wahrscheinlich gemacht. Unterhalb eines Wasserdampfdruckes von 3 mm Quecksilber ist danach das Hydrat $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$ beständig, das ist also das normale Hydroxyd $Ni(OH)_3$. Da nun die konzentrierteste der bei den eben beschriebenen Messungen benutzten Laugen ($\nu = 0,3$) einen Dampfdruck von 2 mm hat, so dürfte in dieser sicher das Hydrat mit $3H_2O$ bestehen. Wäre nun aber in der verdünntesten Lauge ($\nu = 0,1$) ein höher hydriertes Oxyd vorhanden, so könnte die Differenz $E_1 - E_2$ zwischen $\nu = 0,3$ und $\nu = 0,2$ nicht denselben Wert haben wie zwischen $\nu = 0,2$ und $\nu = 0,1$. Vielmehr müsste sich beim Uebergang von dem einen zum anderen Hydrat ein deutlicher Sprung zeigen. Da dies jedoch tatsächlich nicht der Fall ist, so kann man daraus mit grosser Sicherheit schliessen, dass auch in der verdünnten (etwa 24 prozentigen) Lauge das Hydrat $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$ besteht. Es ist ja auch durchaus möglich, dass dieses Hydrat in der Lauge, die einen höheren Dampfdruck hat, beständig ist, ohne Wasser aufzunehmen. Denn es ist wahrscheinlich, dass die Wasseraufnahme schwieriger erfolgt als im umgekehrten Fall die Wasserabgabe. Wir haben also wohl auch bei der gewöhnlichen Konzentration, d. h. in 25 prozentiger Lauge, in der Nickeloxydelektrode das Hydrat mit $3H_2O$ vor uns. Dieser Schluss wird durch die Tatsache bestätigt, dass auch das Potential dieses Hydrates mit dem der Akkumulatorelektrode übereinstimmt.

Setzen wir jetzt dieses Hydrat in Gleichung (4) ein, so bekommt sie die endgültige Form:

$$Ni_2O_3 \cdot 3H_2O + H_2 + 2H_2O = [NiO]_2 \cdot 6H_2O,$$

oder halbiert:

$$Ni(OH)_3 + H + H_2O = Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O.$$

Danach enthält also die entladene Elektrode das Hydroxydul $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Dieselbe Zusammensetzung für das Nickelohydroxyd hat Roloff[1]) gefunden, dessen Mitteilung mir erst bekannt wurde, als diese Untersuchung fast abgeschlossen war. Die Uebereinstimmung dieser auf verschiedenen Wegen gefundenen Resultate spricht für deren Richtigkeit.

Für die Veränderlichkeit des Elektrolyten im ganzen Akkumulator sagen die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen, wie ich hervorheben möchte, nichts aus, da es nicht ausgeschlossen ist, dass die Wasserentziehung an der $Ni(OH)_3$-Elektrode durch die, bis jetzt noch nicht genau festgestellten Vorgänge an der Eisenelektrode gerade kompensiert werden.

Aus der Tatsache, dass die in der geladenen Elektrode wirksame Substanz das Hydrat des dreiwertigen Nickels ist, erklärt sich auch die in meiner ersten Abhandlung (l. c.) erwähnte Erscheinung, dass es unmöglich war, zu dem gewünschten Oxyd durch Glühen von Nickelnitrat zu gelangen. Denn dabei erhält man ja nur völlig wasserfreies Ni_2O_3, das sich auch in wässeriger Lösung nicht hydratisiert.

3. Der Temperaturkoëffizient.

Zur Messung des Temperaturkoëffizienten benutzte ich die Kombination

$Ni(OH)_3$ | KOH (25 prozentig) | H_2.

Die Versuchsanordnung war ähnlich der im vorigen Abschnitt beschriebenen. Die Zelle befand sich in einem grossen Wasserbad, das zuerst auf niedriger Temperatur gehalten wurde; dann wurde die Messung bei höherer und schliesslich zur Kontrolle nochmals bei der anfänglichen Temperatur vorgenommen. So erhielt ich folgende Werte:

Stunden nach dem Beginn des Wasserstoffeinleitens	Grad C.	Volt
1	10	1,305
2	10	1,305
4	65	1,266
5	65	1,266
7	10	1,305
8	10	1,305

Der Temperaturkoëffizient ist sonach negativ und hat zwischen 10 und 65° im Mittel den Wert

$$-\frac{0,039}{55} = -0,0007 \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Aus dem Temperaturkoëffizienten und der Wärmetönung des stromliefernden Prozesses lässt sich die EMK der Kombination

$Ni(OH)_3$ | KOH | H_2

nach der bekannten Helmholtzschen Gleichung

$$E = \frac{Q}{23110} + T\frac{dE}{dT}$$

berechnen, worin E die EMK und T die absolute Temperatur bedeutet. Q ist hier die Wärmetönung der Reaktion

$$Ni(OH)_3 + H = Ni(OH)_2 + H_2O,$$

vermindert um die Wärme, die absorbiert wird, wenn der Kalilauge beim Arbeiten der Zelle Wasser entzogen wird. Diese Wärmemenge

1) M. Roloff, Z. f. Elektroch. 11, 950 (1905).

kann aber völlig vernachlässigt werden, denn sie beträgt höchstens 100 cal[1]) und ist somit viel kleiner als die Unsicherheit der Bildungswärme des Nickelhydroxyds. Der Fehler, der ferner dadurch begangen wird, dass an Stelle des im Akkumulator gebildeten $Ni(OH)_2 \cdot 2 H_2O$ das einfache Hydroxydul $Ni(OH)_2$ von bekannter Bildungswärme gesetzt ist, ist höchst wahrscheinlich ausserordentlich klein[2]). Die Gesamtwärmetönung Q der stromliefernden Reaktion ergibt sich dann aus folgenden von Thomsen[3]) gemessenen Wärmetönungen:

$$Ni(OH)_3 = Ni(OH)_2 + {}^1/_2 O + {}^1/_2 H_2O + 650 \text{ cal}^{4)}$$
$$\underline{{}^1/_2 O + H = {}^1/_2 H_2O \text{ (flüssig)} + 34150 \text{ cal}}$$
$$Ni(OH)_3 + H = Ni(OH)_2 + H_2O + 34800 \text{ cal}$$
$$Q = 34800 \text{ cal.}$$

Setzt man diesen Wert und den experimentell ermittelten Betrag des Temperaturkoëffizienten in die Helmholtzsche Gleichung ein, so erhält man für die EMK bei 10° C.:

$$E = \frac{34800}{23110} + (283 \cdot - 0{,}0007) = 1{,}506 - 0{,}198$$
$$= 1{,}308 \text{ Volt,}$$

während die Messung den hiermit sehr gut übereinstimmenden Wert 1,305 Volt ergab.

Diese Uebereinstimmung ist ein weiterer Beweis dafür, dass der geladene Akkumulator das Nickelihydroxyd $Ni(OH)_3$ enthält, welches bei der Entladung in ein Hydrat des Nickeloxyduls übergeht.

4. Die Entladung der Nickeloxydelektrode.

A) Allgemeiner Verlauf.

Nachdem die chemische Zusammensetzung der Nickeloxydelektrode festgestellt war, konnte dazu übergegangen werden, ihr Verhalten bei der Entladung näher ins Auge zu fassen.

Um die Entladekurve für die Nickeloxydelektrode unter verschiedenen Bedingungen aufzunehmen, verfuhr ich jedesmal so, dass ich als zweite Elektrode ein Nickelblech, als Elektrolyten 25prozentige Kalilauge benutzte und durch diese Zelle mit Hilfe einer kleinen Akkumulatorenbatterie einen konstanten Strom hindurch schickte, wobei die Nickeloxydelektrode als Kathode diente und also entladen wurde. Als Messelektrode benutzte ich eine stromlose geladene Nickeloxydelektrode. Ihr Potential ist der Einfachheit halber in den Figuren gleich Null gesetzt. Die Spannungen wurden durch Kompensation gemessen. Wo nichts anderes bemerkt ist, befand sich die Zelle auf Zimmertemperatur.

Eine Anzahl der bei diesen Messungen erhaltenen Kurven sind in Fig. 172 wiedergegeben.

Als Abscissen sind hier die entnommenen Strommengen in Ampèrestunden, als Ordinaten die Klemmenspannungen in Volt aufgetragen. Die Stromstärke war jedesmal konstant und hatte den bei der betreffenden Kurve verzeichneten Betrag.

Betrachtet man die mit den schwächsten Strömen erhaltenen Kurven, für die die Charakteristik am deutlichsten hervortritt, so bemerkt man folgende Erscheinungen.

Nach Stromschluss fällt die Spannung anfangs rasch, dann allmählich auf den ihr in der Ruhe zukommenden Wert (0 Volt gegen die stromlose Elektrode), den sie während der Ent-

Fig. 172.

ladung des $Ni(OH)_3$ fast ungeschwächt lange Zeit beibehält. Dass die Spannung dabei allmählich etwas sinkt, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass die Lauge in der Elektrode durch die Wasserentziehung konzentrierter wird[1]) und dadurch die EMK ein wenig herabfällt. Dieser Abfall wird natürlich um so stärker, je grösser die Stromintensität ist, da bei starken Strömen die Diffusion keine Zeit hat, auf die Konzentrationsänderungen ausgleichend zu wirken; man sieht dies deutlich in der Figur. Nachdem nun das $Ni(OH)_3$, soweit es in Aktion tritt, entladen ist, fällt die Spannung steil ab; sie wird aber, was nur bei den schwachen Strömen zu beobachten ist, bald wieder nahezu konstant und hat nun einen Wert, der um einige Zehntel Volt tiefer liegt als der des $Ni(OH)_3$. Erst nachdem auch der hier wirksame Stoff, von dem im

1) cal bedeutet hier jedesmal Grammkalorien.

2) Möglicherweise beziehen sich die vorliegenden Messungen der Bildungswärme gar nicht auf das normale Hydrat $Ni(OH)_2$, sondern ebenfalls auf das wasserreichere Hydroxydul, wie es auch bei der elektrolytischen Reduktion im Akkumulator entsteht. Dann würde obige Gleichung also streng gelten.

3) Julius Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 2, 56 und 3, 303.

4) Die Bildungswärme des $Ni(OH)_3$ ist negativ die Zersetzungswärme demnach positiv.

1) Diese Tatsache ist schon von M. U. Schoop (Electrochemical Industry 2, 272ff. [1904]) festgestellt worden, der die Gewichtsänderung einer an der Wage aufgehängten Elektrode während der Entladung beobachtete.

Abschnitt C) die Rede sein soll, in der Elektrode erschöpft ist, fällt die Spannung endgültig rapide ab.

B) Die Entladung des Nickelhydroxyds.

Die obere, nur schwach gegen die Abscissenachse geneigte Strecke der Entladekurve stellt die Entladung des $Ni(OH)_3$ dar. Der allmähliche Abfall der Spannung ist, wie erwähnt, auf Konzentrationsänderungen der Kalilauge zurückzuführen. Die Kenntnis des chemischen Vorgangs in der Elektrode setzt uns nun in den Stand, diese Konzentrationsänderungen zu berechnen.

Der Vorgang an der Elektrode lässt sich für Entnahme von $1\,F = 96540$ Coul. durch folgende Gleichung darstellen:

$$Ni(OH)_3 + 2H_2O = Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O + OH' + \oplus.$$

Daraus ergeben sich die beiden Aenderungen:

1. Dem Elektrolyten werden 2 Mol H_2O entzogen;

2 dem Elektrolyten wird 1 Mol OH' zugeführt.

Hierzu kommen die durch Ueberführung verursachten Aenderungen (n sei die Ueberführungszahl des $K^{\cdot}$):

3. $nK^{\cdot}$-Ionen wandern zu;

4. $1-nOH'$-Ionen wandern fort.

Addiert man diese vier Konzentrationsverschiebungen, so erhält man als Gesamtänderung

$$-2H_2O + 1\,OH' + nK^{\cdot} - (1-n)\,OH' = nKOH - 2H_2O.$$

Im ganzen kommen also n Mol KOH hinzu, und ausserdem verschwinden

$$2 \text{ Mol } H_2O = 36 \text{ g } H_2O.$$

Hatten wir anfangs eine 25prozentige Kalilauge, so waren in 36 g H_2O 12 g KOH gelöst; das Verschwinden von 36 g Lösungswasser ist also gleichbedeutend mit einem Erscheinen von 12 g KOH. Ist nun die Ueberführungszahl $n = 0{,}26$ [1]), so kommen an der Elektrode bei Entnahme von $1\,F$ im ganzen hinzu:

$$0{,}26 \cdot 56 \text{ g } KOH + 12 \text{ g } KOH = 26{,}6 \text{ g } KOH.$$

Da $1\,F = 26{,}8$ Amp.-Stunden ist, so würde also bei Entnahme von 1 Amp.-Stunde gerade 1 g Kaliumhydroxyd in unmittelbarer Nähe der Elektrode entstehen, wenn die Diffusion nicht Zeit hätte, auf die Konzentrationsverschiebung, je nach der Beschaffenheit der Elektrode, mehr oder weniger ausgleichend zu wirken.

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, festzustellen, wie gross die Konzentrationsvermehrung an der Elektrode sein muss, um den beobachteten Spannungsabfall hervorzurufen.

1) Dieser Wert bezieht sich auf 1 n. Kalilauge; für 25prozentige ist er noch nicht gemessen.

Die galvanische Kette, deren Spannung gemessen wird, besteht im vorliegenden Falle aus einer stromlosen und einer arbeitenden Nickeloxydelektrode, die sich am Anfang in der gleichen Lauge befinden. Nun wird aber durch die Entladung der einen Elektrode die Lauge an dieser konzentrierter, während die Konzentration an der stromlosen Elektrode unverändert bleibt. Wir haben hier also eine Konzentrationskette mit Ueberführung zu betrachten. An der einen Elektrode werden, wie oben gezeigt wurde, dem Elektrolyten n Mol KOH zugeführt und 2 Mol H_2O entzogen; an der anderen Elektrode haben wir dieselben Aenderungen im entgegengesetzten Sinne. Die EMK einer solchen Kette, bei der sowohl gelöster Stoff wie Lösungsmittel an der Konzentrationsverschiebung beteiligt sind, berechnet sich [1]) bei Konzentrationen oberhalb $\nu = 0{,}1$ aus einer ähnlichen Gleichung wie die S. 465 erwähnte. Danach ist nämlich die EMK unserer Konzentrationskette

$$\Delta E = n \cdot a \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} + 2aRT(\nu_2 - \nu_1) \text{ Volt.}$$

Hier bedeutet ν wieder die Anzahl Mol KOH, die in 1 Mol H_2O gelöst sind und a die für Kalilauge charakteristische Konstante 3,9. Setzen wir wieder $n = 0{,}26$, so erhalten wir für Zimmertemperatur:

$$\Delta E = 0{,}058 \log \frac{\nu_2}{\nu_1} + 0{,}19\,(\nu_2 - \nu_1) \text{ Volt.}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich nun die Konzentrationsänderung ermitteln, wenn die Polarisationsgrösse ΔE gegeben ist. Es zeigt sich, dass bei Anwendung 24 prozentiger Lauge ($\nu_1 = 0{,}1$) die Grösse ν_2 z. B. folgende Werte annehmen muss:

Für $\Delta E = 0{,}04$ Volt wird $\nu_2 = 0{,}21$ (das ist 40prozentige Kalilauge).

Für $\Delta E = 0{,}07$ Volt wird $\nu_2 = 0{,}31$ (das ist 49prozentige Kalilauge).

Bei schwachen Strömen, bei denen die Polarisation nicht grösser ist als 0,07 Volt, genügt also ein Anwachsen der Konzentration des direkt an der Elektrode befindlichen Elektrolyten auf den doppelten Prozentgehalt, um die Polarisation hervorzurufen. Eine solche Zunahme aber ist nach der oben durchgeführten Ueberführungsrechnung durchaus wahrscheinlich. Bei starken Strömen, die der Diffusion nicht genügend Zeit lassen, um ausgleichend zu wirken, kann die Konzentrationsvermehrung auch noch grösser werden. Man kann hier aber den Abfall der Klemmenspannung zum kleinen Teil auch durch das Anwachsen des inneren Widerstandes erklären; denn die Leitfähigkeit der Kalilauge nimmt bereits oberhalb 30% mit wachsender Konzentration wieder ab.

1) F. Dolezalek, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 5. 100 (1903).

Der steile Spannungsabfall am Ende der oberen, fast horizontalen Entladungsstrecke ist ebenso wenig wie beim Bleiakkumulator auf einen Mangel an aktiver Masse zurückzuführen. Er rührt vielmehr wahrscheinlich nur daher, dass die Lauge im Innern der Elektrode zu konzentriert wird und das für die chemische Reaktion erforderliche Wasser nicht mehr schnell genug nachdringen kann. Schreibt man ausserdem einen Teil des Spannungsabfalles dem Anwachsen des Widerstandes zu, der durch die steigende Konzentration der Lauge oder gar durch stellenweise Ausscheidung festen Kaliumhydroxydes veranlasst wäre, so hat man für den rapiden Spannungsabfall dieselbe Erklärung wie oben, nämlich die Unmöglichkeit des Lösungswassers, genügend rasch ins Innere der Elektrode nachzudiffundieren. Dass hier kein Mangel an aktiver Masse herrscht, erkennt man an der Erholungsfähigkeit der Elektrode, die darauf beruhen dürfte, dass nach Stromunterbrechung das für die chemische Reaktion, bezw. zur Lösung des ausgeschiedenen Kalis benötigte Wasser anfangs rasch, allmählich immer langsamer, in die Elektrode eintritt. Hierfür spricht der exponentiale Verlauf der Erholungskurve, die eine ähnliche Gestalt hat, wie die bekannte des Bleiakkumulators [1]. Exakte quantitative Beziehungen liessen sich hier bis jetzt nicht ermitteln, da die Formel für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Nickelhydroxydelektrode von der Laugenkonzentration eine recht komplizierte ist, wenn man die Konzentration in Gramm pro Liter ausdrückt, was ja für die Anwendung des Fickschen Diffusionsgesetzes notwendig wäre.

C) Die zweite Entladungsstufe.

Es handelt sich nun noch darum, den wirksamen Stoff aufzufinden, der die zweite, fast horizontale Strecke der Entladungskurve verursacht. Es ist verschiedentlich die Vermutung ausgesprochen worden, dass diese zweite Stufe, wie wir sie nennen wollen, die Entladung eines Oxydes darstellt, das zwischen Ni_2O_3 und NiO liegt, also etwa von Ni_3O_4. Wenn diese Auffassung richtig wäre, so müsste das Hydrat von Ni_2O_3 [2]) zuerst zu Ni_3O_4 und dieses dann zu NiO entladen werden. Denn es ist nicht gut denkbar, dass Ni_2O_3 direkt zu NiO reduziert wird, während dabei gleichzeitig das Zwischenoxyd Ni_3O_4 unverändert beständig wäre und erst in Wirksamkeit träte, nachdem die Gesamtmenge von Ni_2O_3 in NiO verwandelt wäre. Dass nun aber nicht etwa der erstgenannte Fall eintritt, nämlich dass Ni_2O_3 zunächst zu Ni_3O_4 reduziert wird, das beweist wohl einwandsfrei die oben (Abschnitt 3) durchgeführte Berechnung der EMK nach der Helmholtzschen Gleichung. Bei dieser Rechnung wurde ja die Wärmetönung der Reduktion des Ni_2O_3 zu NiO zu Grunde gelegt, und die gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Messung beweist die Richtigkeit dieser Annahme. Würde dagegen das Oxyd Ni_2O_3 zu Ni_3O_4 reduziert, so erhielte man für die Gesamtwärmetönung Q einen viel kleineren Wert, und dadurch würde auch die berechnete EMK wesentlich kleiner, als die tatsächlich beobachtete. Die Annahme eines zwischen Ni_2O_3 und NiO liegenden Oxydes zur Erklärung der zweiten Entladungsstufe muss daher verworfen werden.

Es lässt sich aber eine andere Ursache für das Auftreten der zweiten Stufe finden. Bekanntlich wird bei der Ladung des Akkumulators an der Nickeloxydelektrode fast von Anfang an fortwährend gasförmiger Sauerstoff frei, der für die Ausnutzung verloren geht und dadurch wesentlich zu dem schlechten Nutzeffekt des Akkumulators beiträgt. Es ist aber wahrscheinlich, dass ein Teil des entwickelten Sauerstoffes von der Elektrodenmasse okkludiert wird und also nicht gasförmig in die Luft entweicht. Ist dann bei der Entladung das Nickelhydroxyd so weit erschöpft, dass die Spannung sinkt, so kann nun der in der Elektrode aufgespeicherte Sauerstoff in Tätigkeit treten, und man hat demnach in der zweiten Stufe die Entladung dieses okkludierten Gases vor sich.

Das Potential liegt in der zweiten Stufe, je nach der Entladungsstromstärke, mehr oder weniger unter dem Wert, der einer stromlosen Sauerstoffelektrode zukommt. Bei schwachen Strömen beträgt dieser Unterschied nur etwa 0,2 Volt. Dieser geringe Unterschied muss natürlich bestehen, da wir es hier mit einer polarisierten Elektrode zu tun haben und hier ausserdem nur die Klemmenspannung gemessen wird, also der Wert der EMK noch um das Produkt aus Stromstärke und Widerstand vermindert ist.

Ist hiernach die Annahme einer Sauerstoffentladung nicht unwahrscheinlich, so wird sie noch durch folgende Tatsachen gestützt.

Hat man nämlich wirklich ein Gas in der Elektrode, welches stromliefernd wirkt, so muss bei einer Entladung unter vermindertem Druck das Gas zum Teil aus der Elektrode entweichen und für die Stromlieferung verloren gehen, wodurch natürlich die Kapazität der zweiten Stufe bedeutend herabgesetzt werden muss. Dies ist nun in der Tat der Fall, wie man aus Fig. 173 ersieht.

Kurve I zeigt eine bei gewöhnlichem, Kurve II eine unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe bei vermindertem Druck entladene Nickeloxyd-

1) Siehe F. Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators, Halle 1901, S. 73.

2) Der Kürze halber sind hier jedesmal die Formeln für die wasserfreien Oxyde geschrieben.

elektrode. Ein Oxyd Ni_3O_4 oder dergl., also ein fester Körper, hätte sich durch die Druckverminderung nicht so verändern können, zumal ja, wie man sieht, das höhere Oxyd Ni_2O_3 auch hier seine volle Wirksamkeit behält.

Diese Kurven wurden so erhalten, dass die Elektrode erst bei gewöhnlichem Druck entladen wurde, nach der nächsten Ladung bei vermindertem und dann nach der folgenden wieder bei gewöhnlichem Druck. Wenn die erste und dritte Kurve nicht übereinstimmten, so wurde die ganze Versuchsreihe verworfen, da dann unkontrollierbare Kapazitätsveränderungen durch Herausfallen von aktiver Masse und dergl. eingetreten sein mussten. Die in der Figur dargestellten Kurven wurden durch mehrere Versuchsreihen bestätigt.

Ebenso wie durch Absaugen müsste sich der Sauerstoff auch durch Erwärmen der Elektrode vertreiben lassen. In der Tat zeigte sich auch, dass bei einer Elektrode, die nach der Ladung einige Stunden in Kalilauge auf etwa 80° erhitzt worden war, die zweite Stufe im Vergleich zur ersten stark verkürzt wurde. Da durch das Erwärmen jedesmal die Kapazität der ganzen Elektrode sehr verändert wurde, so ergaben sich hier keine so anschaulichen Kurven wie bei der Druckverminderung. Wohl aber liess sich bei allen Versuchen sehr deutlich erkennen, dass das Verhältnis $\frac{\text{Kapazität der zweiten Stufe}}{\text{Kapazität der ersten Stufe}}$ bei den erwärmten Elektroden erheblich kleiner war, als bei den nicht erwärmten.

Fig. 173.

Ich habe auch den entgegengesetzten Versuch gemacht, nämlich durch Vorbeileiten von Sauerstoff an der Elektrode die Länge der zweiten Stufe zu vermehren. Dies gelang jedoch nicht. Trotzdem braucht aber die Annahme noch nicht falsch zu sein, dass die zweite Stufe eine Sauerstoffentladung darstellt; denn es ist ja bekannt, dass elektrolytisch entwickelter Sauerstoff von der Elektrode viel leichter aufgenommen wird, als solcher, der unter Atmosphärendruck einfach durch die Lösung hindurchgeleitet wird.

Die Richtigkeit der Annahme, dass der Sauerstoff die zweite Stufe hervorbringt, war wohl schon durch die beschriebenen Versuche erwiesen. Es war nun möglich, dass das Gas durch das Nickelhydroxyd okkludiert war; ebenso gut konnte es aber auch von dem Graphit, der der Elektrode zur Erhöhung der Leitfähigkeit stets zugesetzt wird, aufgenommen worden sein. Ich entlud daher zwei gleich grosse Nickeloxydelektroden, von denen nur die eine den üblichen Graphitzusatz hatte, mit einem sehr schwachen Strome. Dabei zeigte sich, dass die graphitfreie Elektrode die zweite Stufe gar nicht erkennen liess, während sie bei der graphithaltigen

Fig. 174.

äusserst scharf hervortrat. Man sieht dies deutlich in Fig. 174, in der die Entladung von der 28. Stunde an dargestellt ist; vorher fallen beide Kurven ziemlich genau zusammen.

Die graphitfreie Elektrode enthält in dem Raum, der in der anderen durch $Ni(OH)_3$ + Graphit ausgefüllt ist, nur $Ni(OH)_3$. Sie zeigt also, obwohl sie die an $Ni(OH)_3$ reichere Elektrode ist, die zweite Entladungsstufe nicht. Auch dadurch ist es schon äusserst unwahrscheinlich gemacht, dass die zweite Stufe durch ein Oxyd des Nickels hervorgerufen wird.

Fig. 175.

Allerdings gab eine Elektrode, die ich selbst herstellte, indem ich Nickelhydroxyd anodisch auf einem Platinnetz niederschlug, und die natürlich graphitfrei war, bei der Entladung die zweite Stufe ganz gut zu erkennen, wenn der

Strom schwach genug gewählt wurde. Man sieht dies aus Fig. 175, welche die Entladung einer solchen Elektrode mit 0,003 Amp. wiedergibt.

Die beiden letztgenannten Versuche zeigen, dass der Sauerstoff, der die zweite Stufe hervorbringt, wohl zum grösseren Teil von dem Graphit, in geringerer Menge aber auch von dem Nickelhydroxyd okkludiert ist. Ausserdem kann ein Teil des Gases auch von der Nickelhülse adsorbiert sein.

Aus der Länge der zweiten Stufe, d. h. aus der Kapazität des bei der Entladung wirksamen freien Sauerstoffes lässt sich dessen Menge leicht berechnen.

In dem Falle, der in Fig. 174 dargestellt ist, dauerte die Entladung des Sauerstoffes in der graphithaltigen Elektrode etwa 8 Stunden. Die Stromstärke betrug 0,018 Amp. Also hatte der wirksame Sauerstoff eine Kapazität von etwa 0,15 Amp.-Stunden. Da nun 1 Grammäquivalent, d. h. 8 g Sauerstoff, eine Elektrizitätsmenge von $1F$ oder etwa 27 Amp.-Stunden liefern, so wurden die hier erhaltenen 0,15 Amp.-Stunden von 0,044 g Sauerstoff geliefert, das sind, da das Gewicht eines Liters 1,43 g beträgt, etwa 30 ccm Sauerstoff, also eine Menge, die sehr gut von der Elektrode adsorbiert worden sein kann.

Bei den weiter oben erwähnten Versuchen hatte sich gezeigt, dass die Kapazität der zweiten Stufe etwa um die Hälfte verringert wird, wenn die Elektrode vor der Entladung eine Stunde lang auf ungefähr 80° erhitzt wird. Durch das Erhitzen wird also annähernd die Hälfte des wirksamen Sauerstoffes aus der Elektrode ausgetrieben werden. Es muss daher möglich sein, diesen Sauerstoff aufzufangen und gasanalytisch zu bestimmen.

Um dies zu bewerkstelligen, benutzte ich dieselbe Elektrode, die nach unserer Berechnung in geladenem Zustande 30 ccm Sauerstoff okkludiert enthalten und also beim Erwärmen etwa 15 ccm davon abgeben müsste. Ich zerschnitt nach der Ladung die Nickelhülse, nahm die aktive Masse heraus und rührte diese in Kalilauge so lange kräftig um, bis die lose anhaftenden Sauerstoff- und Luftblasen entwichen waren. Dann brachte ich die Substanz mit der Lauge in ein Kölbchen, erwärmte dieses einige Zeit auf 80° und fing das entweichende Gas auf. Dieses bestand, wie ich durch Absorption mittels Pyrogallols gasanalytisch feststellte, fast aus reinem Sauerstoff und hatte das erwartete Volumen von 18 ccm.

Dieser Sauerstoff kann, wie ich bemerken möchte, nicht etwa durch Zersetzung von Nickelhydroxyd entstanden sein, denn dieses ist bekanntlich selbst in siedender Kalilauge beständig[1]).

Der endgültige Spannungsabfall am Schluss der zweiten Stufe ist natürlich nicht auf Konzentrationsänderungen zurückzuführen, wie bei der ersten Stufe, sondern auf die Erschöpfung der aktiven Masse, d. h des Sauerstoffes. Man erkennt dies an der Entladungskurve der erholten Elektrode. Ueberlässt man diese nämlich nach völliger Entladung, ohne zu laden, der Ruhe, bis ihr Potential auf das der ersten Stufe gestiegen ist, so kann man sie nochmals, allerdings nur mit äusserst schwachem Strome, entladen. Hierbei bekommt man nun eine Entladungskurve, die die zweite Stufe nicht mehr zeigt. Man sieht hieraus also, dass zwar noch genügend Nickelhydroxyd in der Elektrode vorhanden war, während der Sauerstoff völlig verbraucht war.

Uebrigens spricht auch diese letzte Tatsache gegen die Annahme eines Zwischenoxydes in der zweiten Stufe.

5. Die Reversibilität des chemischen Vorganges.

Dass die EMK bei der Ladung der Nickeloxydelektrode etwas höher ist, als bei ihrer Entladung, ist, wenigstens für den grössten Teil der oberen Entladungsstufe, nicht auf einen irreversiblen chemischen Prozess zurückzuführen. Das beweist die gute Uebereinstimmung zwischen Messung und Theorie bei den oben durchgeführten Rechnungen, bei denen die Reversibilität des Ueberganges von $Ni(OH)_3$ in

$$Ni(OH)_2 \cdot 2\, H_2O$$

vorausgesetzt wurde. Vielmehr ist der Unterschied zwischen der Lade- und der oberen Entladekurve ebenso wie beim Bleiakkumulator wohl nur den in der Elektrode auftretenden Konzentrationsänderungen zuzuschreiben.

Dies lässt sich auch durch einen Versuch zeigen, der analog demjenigen ist, den Dolezalek[1]) zu dem gleichen Zweck beim Bleiakkumulator vorgenommen hat. Der Versuch besteht darin, dass man schnell von der Entladung zur Ladung übergeht, und umgekehrt, und dabei die Spannungskurve aufnimmt. Ist das Ansteigen der Ladespannung durch einen mit höherer Zersetzungsspannung verlaufenden Prozess bedingt, so muss sich die Spannung mit dem Stromwechsel sprungweise ändern; ist aber ein in der Elektrode sich ausbildendes Konzentrationsgefälle schuld an dem Unterschied zwischen Lade- und Entladekurve, so wird sich bei dem Stromwechsel die Spannung nur allmählich ändern können, da der vorhandene Konzentrationsunterschied eine gewisse Zeit braucht, um sich auszugleichen und in einen entgegengesetzten überzugehen.

1) Dammer, Handbuch **3**, 501.

1) Dolezalek, Wied. Ann. **65**, 903 (1898).

Dass wir es für die obere Entladungsstufe in der Tat mit dem letztgenannten Falle zu tun haben, zeigt Fig. 176, die einen derartigen Versuch wiedergibt, der an einer halb entladenen Elektrode vorgenommen wurde. Die Stromstärke wurde konstant gehalten und betrug 0,1 Amp.

AB stellt das mittlere Stück der oberen Entladestufe dar. Bei *B* wurde die Stromrichtung durch eine Wippe schnell gewechselt; die Spannung stieg nun, wie man sieht, nicht plötzlich, sondern näherte sich erst rasch, dann immer langsamer dem ihr bei der Ladung zukommenden Wert. Bei *C* begann wieder die Entladung; auch hier brauchte die Spannung wieder etwa 10 Minuten, um auf den Entladungswert zu fallen, da sich das Konzentrationsgefälle nur allmählich in ein entgegengesetztes verwandeln konnte.

Einen dem soeben beschriebenen ganz analogen Versuch, nur mit entsprechend niedrigerer Stromstärke, machte ich auch für die zweite Entladungsstufe. Hier zeigte sich nun das nach den obigen Erörterungen für einen irreversiblen Vorgang zu erwartende Verhalten. Das Ergebnis ist in Fig. 177 wiedergegeben, und man sieht auf den ersten Blick den charakteristischen Unterschied zwischen dieser Kurve und der vorigen.

Fig. 176.

Fig. 177.

AB stellt hier das mittlere Stück der zweiten Stufe dar. Bei *B* wurde plötzlich die Ladung begonnen, und sofort stieg die Spannung auf den Wert, der der oberen Stufe entspricht. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. In der zweiten Stufe wird Sauerstoff entladen. Gleichzeitig ist aber in der Elektrode das durch die vorhergegangene Entladung des Nickelihydroxydes entstandene Nickeloxydulhydrat vorhanden; wechselt man also bei der Entladung des Sauerstoffes plötzlich die Stromrichtung, so wird jenes Oxydulhydrat in das Oxydhydrat verwandelt, und man erhält die diesem Vorgang entsprechende höhere Spannung. Geht man nun wieder (in der Figur bei *C*) zur Entladung über, so wird erst das wenige, soeben gebildete Nickelihydroxyd entladen, weshalb die Spannung nicht so steil abfällt, wie sie bei *B* anstieg. Nach sehr kurzer Zeit aber erreicht sie wieder den der Sauerstoffentladung entsprechenden niedrigen Wert.

Von dem bei der Ladung an der Nickeloxydelektrode in grosser Menge entwickelten Sauerstoff wird nur ein geringer Prozentsatz, nämlich der von der Elektrode adsorbierte Anteil, bei der Entladung des Akkumulators ausgenutzt. Aus Fig. 177 geht aber deutlich hervor, dass auch diese Ausnutzung eine sehr unökonomische ist, da die Ladung der Elektrode bei einer um mehr als 0,5 Volt höheren Spannung verläuft, als die Entladung des Sauerstoffes.

Für den Betrieb des ganzen Akkumulators lassen sich theoretische Betrachtungen natürlich erst dann anstellen, wenn auch die Vorgänge an der Eisenelektrode ihrer Erklärung näher gerückt sein werden.

6. Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse vorliegender Untersuchung sind folgende:

1. Die Akkumulatorelektrode enthält in geladenem Zustande das Hydroxyd $Ni(OH)_3$, in entladenem das Hydroxydul $Ni(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$.

2. Da dem Elektrolyten bei der Betätigung der Elektrode Wasser entzogen wird, so ist die EMK in verdünnter Lauge höher als in konzentrierter.

Die EMK der Kombination:

$$Ni(OH)_3 \mid KOH \mid H$$

lässt sich für mehr als 24prozentige Laugen annähernd aus der Gleichung:

$$E = 1{,}323 - 0{,}1\,v$$

berechnen.

3. Der Vorgang an der Elektrode lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$Ni(OH)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Ni(OH)_2 \cdot 2\,H_2O + OH' + \oplus.$$

Sie ist für die Entladung von links nach rechts, für die Ladung umgekehrt zu lesen.

4. Diese Tatsache wird bestätigt durch die Berechnung der EMK aus der Wärmetönung des chemischen Prozesses und dem Temperaturkoëffizienten.

5 Die erste Entladungsstufe stellt die Entladung des $Ni(OH)_3$ dar. Der allmähliche Abfall der Klemmenspannung lässt sich durch die in der Elektrode auftretende Konzentrations-

vermehrung und zum Teil durch den wachsenden inneren Widerstand vollkommen erklären.

6. Die zweite Stufe wird durch die Entladung des von der aktiven Masse beim Laden okkludierten Sauerstoffes hervorgerufen. Hier rührt der Spannungsabfall von dem Mangel an aktiver Substanz her. In der Ladungskurve ist eine der zweiten Entladungsstufe entsprechende Strecke nicht vorhanden.

7. Die Erholung der Elektrode beruht höchstwahrscheinlich auf dem Nachdiffundieren des für die Betätigung der aktiven Masse und zur Lösung von ausgeschiedenem Kalihydrat erforderlichen Wassers.

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dolezalek ausgeführt. Für die freundlichen Ratschläge und Belehrungen, die er mir dabei jederzeit hat zu teil werden lassen, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Die Kölner Akkumulatorenwerke, Gottfried Hagen, in Kalk bei Köln haben mich bei meiner Arbeit durch Ueberlassung von Elektroden in liebenswürdigster Weise unterstützt, wofür ich ihnen zu grossem Dank verpflichtet bin.

(Eingegangen: 18. Juni.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Mem. Coll. Sc. and Engin. Kyoto Imper. Univ. 1, 93—102. Yukichi Osaka. Verteilung von Jod zwischen zwei Lösungsmitteln. Verf. hat die Verteilung von Jod zwischen CS_2 einerseits und einer Alkoholwassermischung verschiedener Zusammensetzung anderseits bestimmt; diese Lösungsmittel mischen sich nur äusserst wenig. Folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung des Alkoholwassergemisches und die Verteilungskoëffizienten (Jod im Alkohol: Jod im CS_2). Letztere sind Mittelwerte aus je fünf Messungen mit verschiedenen Jodmengen, indem sich die Konzentrationen des Jods im Alkohol zwischen 0,5 und 5,5 g Jod pro 10 ccm bewegten.

Prozent Alkohol:	30,5	26,7	22,9	19,1	15,3	11,4	7,6
Koëffizient:	0,0129	0,0076	0,0049	0,0034	0,0028	0,0023	0,0020

Die Nichtmischbarkeit der beiden Lösungsmittel ist natürlich keine absolute; Verf. machte deshalb eine Versuchsreihe, in der er die Flüssigkeitsmengen der beiden gegeneinander variierte. Dies hatte aber keinen Einfluss auf den Verteilungskoëffizienten, so dass die gegenseitige Löslichkeit der beiden Lösungsmittel jedenfalls keine grossen Fehler verursachen kann. H. D.

ib., 103—113. Derselbe. Gleichgewicht der elektrolytischen Dissociation von teilweise neutralisierten Säuren und Basen. Neutralisiert man a Mol einer schwachen Säure von der Dissociationskonstanten K mit b Mol einer starken Base, so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$K(1-\gamma)(a-b)V = (b+\gamma a-\gamma b)\gamma(a-b),$$

worin V das Volumen der Lösung und γ der Dissociationsgrad der freien Säure ist; die Dissociation des Salzes ist als vollständig angenommen worden, was bei kleinen Gesamtkonzentrationen angängig ist. Vernachlässigt man noch γ gegen 1 (weil die Säure schwach ist) und ist b nicht zu klein gegen a, so kann man $\gamma(a-b)$ gegen b vernachlässigen und erhält schliesslich:

$$K\cdot V(a-b) = b\gamma(a-b)$$

oder, da $\gamma(a-b)$ die Anzahl Mol $H^{\cdot}$-Ion ist, dessen Konzentration $C_{H^{\cdot}}$ also $\frac{\gamma(a-b)}{V}$, so erhält man:

$$C_{H^{\cdot}} = \frac{K(a-b)}{b}.$$

Setzt man der Säure die Hälfte der zur Neutralisation nötigen Base zu ($a = 2b$), so ist:

$$C_{H^{\cdot}} = K.$$

Die $H^{\cdot}$-Konzentration ist also unabhängig vom Volumen. Nimmt man zwei monobasische Säuren von den Dissociationskonstanten K und K' und mischt zu ihnen die Hälfte der zur Neutralisation nötigen Base, so ergibt sich:

$$C_{H^{\cdot}} = \sqrt{KK'}$$

Dasselbe muss auch für saure Salze gelten und mutatis mutandis für schwache Basen, die mit einer starken Säure ungenügend neutralisiert sind. Man hat hier also ein Mittel, leicht eine Lösung von bekannter, und von der Konzentration (dem Volumen der Lösung) unabhängiger Konzentration in Bezug auf $H^{\cdot}$, resp. von OH' zu erhalten. Verf. hat früher die Geschwindigkeitskonstante bei der Birotation der a-Glukose unter Benutzung von basischem Aethylendiaminhydrochlorid als Katalysator stark abhängig von der Konzentration des basischen Salzes gefunden, während die Theorie Unabhängigkeit fordert. Verf. benutzte nun als Katalysator die halb mit HCl neutralisierte Base und erhielt für die Geschwindigkeitskonstante:

Konzentration des Katalysators . .	0	0,0025	0,005	0,01
Geschwindigkeitskonstante . .	0,0104	0,0126	0.0147	0,0161

Die Abhängigkeit von der Konzentration ist also noch vorhanden, aber viel geringer geworden, als in der früheren Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 661, [1900]). Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten sind grösser. Aus Messungen mit $NH_4Cl + NH_3$ als Katalysator ergab sich Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und OH'-Konzentration, $k = 0,00013\, C_{OH'}$. Berechnet man hiermit die OH'-Konzentration in den obigen Versuchen, so erhält man:

Konzentration des Katalysators . .	0,0025	0,005	0,01
OH'-Konzentration	$1\cdot 10^{-6}$	$1,1\cdot 10^{-6}$	$1,2\cdot 10^{-6}$

Die OH'-Konzentration ist also, obiger Ableitung entsprechend, fast unabhängig von der Konzentration.

Die Dissociationskonstante des ersten OH-Ions des Aethylendiamins ist nach Bredig (Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 308 [1894]):

$$K = 0,000085$$

folglich nach der Formel $C_{OH} = \sqrt{K\cdot K'}$ die des zweiten OH'-Ions:

$$K' = 1,4\cdot 10^{-8}.$$

H. D.

C. r. Ass. Franç. pour l'Avancement des Sciences (Grenoble) 1904, 351—370. Guinchant. Les

Hypothèses dans l'évaluation des differences de potentiel au contact **(Kontaktpotentiale)**. Verf. rekapituliert kurz und sachgemäss die bekannte Nernstsche Formel für die EMK von Metall | Lösung und von Konzentrationsketten, sowie die Helmholtzsche Elektrokapillaritätstheorie. Dann werden die Arbeiten besprochen, die die Bestimmung der Flüssigkeitspotentiale zum Ziel haben. Wir geben die vom Verf. zusammengestellten (teilweise nach den kapillarelektrischen Versuchen von Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 433 [1900], neu berechneten) Potentialzahlen hier wieder:

Hg | n. H_2SO_4 + ges. Hg_2SO_4	0,916,
Hg | n. HCl + ges. Hg_2Cl_2 . .	0,560,
Hg | n. KCl + ges. Hg_2Cl_2 . .	0,56,
Hg | 0,1 n. KOH + ges. HgO .	0,35,
Hg | 0,5 n. $NaCl$	0,566,
Hg | 0,5 n. KCl	0,567,
Hg | 0,5 n. KJ	0,423,
Hg | n. $KSCN$	0,527,
Hg | n. Na_2S	—0,043.

Unter Benutzung dieser Werte erhält man aus Messungen von Ketten der Form:

Hg | Lösung I — Lösung II | Hg

folgende Zahlen:

Lösung I	Lösung II	Potential	
0,004 n. Na_2SO_4	0,1 n. H_2SO_4	—0,20	Bichat,
0,004 n. Na_2SO_4	0,125 n. KOH	—0,475	„
n. H_2SO_4	n. HCl	0,003	Rothmund,
0,1 n. $NaCl$	0,1 n. KCl	0,005	Smith,
0,5 n. KCl	0,5 n. KJ	0,232	„
n. KCl	n. $KSCN$	0,130	„
n. KCl	n. Na_2S	0,378	„
n. KCl	n. KJ	0,226	Rothmund,
n. KCl	n. $KSCN$	0,146	„
n. KCl	n. Na_2S	0,416	„

Gouy (Ann. Chim. et Phys. **29**, 145 [1903]) hat das Potential von n. KCl gegen andere Lösungen gemessen mit Ketten der Form:

Hg | n. KCl — Lösung | Hg_{max},

d. h. Hg in KCl gegen eine auf das Maximum der Oberflächenspannung polarisierte Hg-Elektrode. Er erhielt:

n. KCl	n. KOH	—0,11
n. KCl	n. $NaCl$	±0,00
n. KCl	n. KJ	+0,26
n. KCl	n. KCl	+0,04
n. KCl	n. $LiCl$	+0,01

Berechnet man nun die Flüssigkeitspotentiale folgender Paare (Reihe I folgender Tabelle) nach der Nernst-Planckschen Formel aus den Beweglichkeiten (Reihe II) und vergleicht sie mit den obigen Zahlen (Reihe III), so erhält man keine Uebereinstimmung; es muss also entweder die Theorie Lippmann-Helmholtz, die den obigen Rechnungen zu Grunde liegt, falsch sein, oder es müssen, wie Pellat (Congr. intern. Phys. **4**, 78 [1900]) sich ausdrückt, „Potentialdifferenzen und elektromotorische Kräfte verschiedene Grössen sein" (letztere bei Stromlieferung, erstere bei offenem Stromkreis gemessen); Pellat hat obigen Satz unter der Voraussetzung aufgestellt, dass die Lippmann-Helmholtzsche Kapillaritätstheorie richtig ist. Zum Vergleich enthält die folgende Tabelle in der Reihe IV auch die Werte, die man erhält, wenn man von der gemessenen EMK von Ketten mit verschiedenen Metallelektroden die beiden Potentiale „Metall | Lösung", nach der Nernstschen Formel berechnet, abzieht.

I	II	III	IV
HCl | H_2SO_4 . .	0,010	0,025	0,010
KCl | HCl . . .	0,028	0,022	0,028
KCl | $NaCl$ . .	0,005	0,00	0,004
KCl | $LiCl$ . .	0,008	—0,01	0,007
KCl | $KCNS$ . .	—	0,161	0,000
KCl | KJ . . .	—	0,247	0,000
KCl | Na_2S . .	—	0,419	0,000
HCl | $LiCl$ . .	0,036	—	0,040
$CuSO_4$ | $ZnSO_4$	0,000	—	0,002

Man sieht also, dass die Werte der letzten Reihe mit den aus Beweglichkeiten berechneten übereinstimmen.

Verf. leitet den Satz ab, dass die Potentialdifferenz an der Berührung eines Metalles und seines gesättigten Amalgames Null ist. Folgende Tabelle enthält die aus Messungen von Meyer und Rothmund bekannten Potentiale von Hg | Lösung und Amalgam | Lösung, letztere mit einem schwachen Zusatz des betreffenden Metallsalzes, und die Einzelpotentiale der Kette:

Hg | Lösung | Amalgam
ε_1 ε_2

	E	ε_1	ε_2	Potential Hg Amalg.
Hg | H_2SO_4 | $HgPb$	0,915	0,924	0,008	—0,001
Hg | HCl | $HgSn$ . .	0,528	0,560	0,092	+0,060
Hg | H_2SO_4 | $HgCu$	0,420	0,924	0,443	—0,061
Hg | H_2SO_4 | $HgCd$	1,089	0,924	—0,167	—0,002
Hg | H_2SO_4 | $HgZn$	1,467	0,924	—0,566	—0,023
Hg | H_2SO_4 | $HgBi$	0,437	0,926	0,478	—0,011
Hg | H_2SO_4 | $HgAg$	0,002	0,925	0,926	—0,001

Die Werte für das Kontaktpotential Metall | Amalgam liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. — Den Schluss der Arbeit bildet eine Polemik gegen die Auffassungen Pellats, der auf Grund seiner Messungen von EMKK und mit der Annahme der Richtigkeit der Lippmann-Helmholtzschen Kapillaritätstheorie für das Berührungspotential Zn — Zn | Amalgam ein Potential von 0,5 Volt errechnete. Verf. erörtert ferner eingehend die Gründe, die gegen die Richtigkeit der genannten Kapillartheorie sprechen. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 21. Juni 1906:

12i. C. 12560. Verfahren zur Darstellung fester Hydrosulfite. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 9. 3. 04.

12i. F. 21445. Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffes aus Wassergas; Zus. z. Anm. F. 20955. A. Frank, Charlottenburg. 7. 3. 06.

12m. Sch. 23018. Verfahren zur Herstellung von Erdalkalihydroxyd. H. Schulze, Bernburg. 5. 12. 04.

17g. P. 14729. Vorrichtung zur Verflüssigung von Gasen. R. P. Pictet, Wilmersdorf bei Berlin. 12. 12. 02.

21b. A. 11945. Verfahren, die Elektroden elektrischer Sammler durch Holzbrettchen zu trennen. Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges, Berlin. 7. 4. 05.

40c. D. 15291. Verfahren zur Reduktion der schwefel-, arsen- oder antimonhaltigen Metallerze auf elektrolytischem Wege durch naszierenden Wasserstoff auf der durch Erz bedeckten Kathode. N. H. M. Dekker, Paris. 29. 10. 04.

Vom 25. Juni 1906:

12o. M. 26428. Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole durch elektrolytische Reduktion aromatischer Säuren; Zus. z. Pat. 166181. C. Mettler, München. 17. 11. 04.

21f. Z. 4722. Verfahren zur Herstellung eines dünnen metallischen Ueberzuges auf Fäden, Drähten oder dergl., die insbesondere zur Herstellung elektrischer Glühlampen dienen sollen. Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Berlin. 4. 12. 05.

21g. R. 21787. Verfahren, Platinelektroden elektrolytischer Kondensatoren mit einem festhaftenden rauhen Ueberzuge zu versehen. R. Ruer, Göttingen. 19. 10. 05.

31c. Sch. 23314. Verfahren zur Vermeidung von Schwamm- und Lunkerbildung bei Gussstücken durch Erhitzung des verlorenen Kopfes mittels des elektrischen Stromes. H. Schagen, W. Schuen, Aachen und L. Hemmer, Aplerbeck bei Dortmund. 6. 2. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 25. Juni 1906:

1b. 174349. Magnetischer Erzscheider mit zwischen Polstücken drehbarer, in der Querrichtung unterteilter Scheidewalze. International Separator Company, Chicago. 14. 6. 04.

12e. 174176. Vorrichtung zur Reinigung von Hochofen- und anderen Gasen. Louis Schwarz & Co., Dortmund. 2. 2. 04.

12e. 174236. Füllkörper für Denitrier-, Kondensations- und Reaktionstürme; Zus. z. Pat. 172678. R. Evers, Förde bei Grevenbrück. 17. 4. 04.

12h. 174177. Verfahren zur Behandlung von Luft, Gasen oder Dämpfen mit elektrischen, zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden Entladungen. F. de Mare, Brüssel. 23. 9. 04.

12i. 174097. Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Erdalkalialuminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen. R. Gans, Pankow bei Berlin. 12. 1. 05.

12i. 174128. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg. 11. 1. 05.

12i. 174237. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge. R. Kother, Cunewalde, Sachsen. 23. 3. 05.

12i. 174324. Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffes aus Wassergas. A. Frank, Charlottenburg. 29. 11. 05.

12o. 174238. Verfahren zur Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe; Zus. z. Pat. 158609. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4. 6. 03.

12o. 174239. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel: $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CH \cdot CHO$ (R-Alkyl, Aryl oder Aralkyl; R_1 desgl.). G. Darzens, Paris. 24. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 28. 11. 03 anerkannt.)

12o. 174279. Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > \overset{C \cdot CH \cdot COOH.}{\underset{O}{\bigvee}}$$

G. Darzens, Paris. 24. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 28. 11. 03 anerkannt.)

12p. 174178. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. E. Merck, Darmstadt. 29. 10. 04.

21b. 174287. Positive Polelektrode für galvanische Elemente mit neutralem Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen, bezw. schwerlöslichen Bleiverbindung als Depolarisator. E. Heymann, Paris. 28. 5. 05.

21c. 174187. Verfahren zur Herstellung wasser- und dampfdichter elektrischer Durchgangskontakte. H. Helberger, München. 1. 9. 05.

21c. 174219. Schaltvorrichtung zu abwechselnder Ladung und Entladung mehrerer Batterieen. G. Engisch, Biel, Schweiz, und H. Stern, Berlin. 12. 4. 05.

21c. 174220. Einrichtung zum Laden transportabler Sammlerbatterieen. Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. 10. 6. 05.

48a. 174304. Verfahren zum Schärfen abgenutzter Feilen auf elektrolytischem Wege, bei welchem die Feilen als Anoden in den Stromkreis geschaltet werden. A. Grathwol, Herisau, Schweiz. 22. 8. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes unentgeltlich mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 15. Mai 1906, Einspruchsfrist bis 15. Juli 1906.

Kl. 21h. H. Leitner, Mayburg, und R. N. Lucas, Bynton (England). Selbsttätiger Schalter zum Schliessen und Oeffnen der Verbindung zwischen einer Dynamomaschine und einer von dieser zu ladenden Akkumulatorenbatterie. Der Schalter wird von einem kleinen Motor betätigt, dessen Bewicklungen durch ein Relais eingeschaltet werden. Bei niedriger Spannung der Dynamo wird durch das Relais der Anker des Motors an die Klemmen der Batterie und die dünndrahtige Feldbewicklung des Motors zwischen Batterie und Dynamo geschaltet, und erst durch die vom Schalter hergestellte Verbindung zwischen Dynamo und Batterie wird die dickdrahtige Feldbewicklung in den Dynamostromkreis geschaltet.

Ausgelegt am 1. Juni 1906, Einspruchsfrist bis 1. August 1906.

Kl. 21b. W. Gardiner, Chicago. Aus wellenförmig zusammengefalteten Bleiplatten bestehende Sammlerelektrode, dadurch gekennzeichnet, dass die dicht zusammengedrängten Bäuche benachbarter Falten (zweckmässig an mehreren Stellen) durch Lösung verbunden sind.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Bremen, sandte uns ihr Preisverzeichnis über Laboratoriumsapparate mit elektrischer Heizung (d. h. Kryptolheizung). Das Verzeichnis beweist, dass das Kryptol einer sehr vielseitigen Benutzung fähig ist und sich gerade zur Heizung von Laboratoriumsapparaten vorzüglich eignet. Man findet in dem Katalog Wärmplatten, Heizbäder, Wasserbäder, Kocher für Kjeldahl-Apparate und Digestionskolben, für Elementaranalyse, Reagenzglaskocher, Muffelöfen, Glühöfen, Widerstände, Trockenschränke u. s. w. Besonders die letzteren scheinen sehr praktisch zu sein.

SPRECHSAAL.

An die Redaktion der Zeitschrift für Elektrochemie!

Bitte ergebenst, folgende Berichtigung zu dem Aufsatz des Herrn Dr. E. Goecke: „Fortschritte in der Metallographie von Eisen-Kohlenstofflegierungen" in Ihrer Zeitschrift abzudrucken.

Herr Dr. E. Goecke bringt in seinem Aufsatz: „Fortschritte in der Metallographie", Heft 23, S. 401 ff. eine Kritik über die Leistungen der einzelnen metallographischen Forscher, die ein so verzerrtes Bild der ganzen Lage gibt, dass sie von fachmännischer Seite nicht unwidersprochen bleiben darf. A. Martens, dessen Arbeiten den Anstoss zur jetzigen Entwicklung dieser Wissenschaft gegeben haben, wird mit einer Redensart auf S. 401, Abschnitt 1, einfach auf die Seite geschoben. Für den Kenner der Verhältnisse ist dies empörend. In Osmonds grundlegender Arbeit werden „vor allen Dingen die Photogramme lobend hervorgehoben". Ich halte es für ausgeschlossen, dass ein Mann, der auf dem Gebiete der Metallographie durch eigene Arbeit einen kritischen Ueberblick erworben hat, sich zu einer solchen, angesichts der hohen Bedeutung Osmonds geradezu wegwerfenden „Belobung" verleiten lassen kann.

Die Aeusserungen des Herrn Dr. E. Goecke verraten an verschiedenen Stellen, dass er das Gebiet, auf dem er referiert, nicht beherrscht. Ich führe nur einige Beispiele an:

Er sagt: „Labile Uebergangsformen u. s. w. bieten dem Techniker nur geringes Interesse." Hat der Herr Referent schon einmal einen gehärteten und angelassenen Werkzeugstahl gesehen? Oder hat ein solcher Stahl keine technische Bedeutung? Er besteht nämlich aus solchen Uebergangsformen. — „Den Kohlenstoff enthält Austenit zunächst in der γ-Form", so behauptet Herr Dr. Goecke S. 402. Was ist das für eine Kohlenstoff-Form? — Herr Dr. Goecke hofft (S. 403), „dass der Sorbit nicht mehr allzulange in rein technischen Abhandlungen anzutreffen sein möge". Warum soll er verpönt werden? Unsere edelsten, in technischer Beziehung auf höchster Stufe der Verarbeitung stehenden Stähle enthalten Sorbit und verdanken ihre besonderen Eigenschaften diesem Gefügebestandteil. Wie kommt der Referent zu solcher Behauptung?

Mit vorzüglicher Hochachtung

Professor E. Heyn.

Gross-Lichterfelde, 23. Juni 1906.

BÜCHERSCHAU.

Zollhandbuch für die elektrotechnische Industrie, unter besonderer Berücksichtigung von Deutschland, Oesterreich-Ungarn und der Schweiz. Von Dr. **R. Bürner.** I. Band: Europa. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig 1906. Preis 8 Mk.

Das Handbuch enthält alle für den Exporteur wichtigen Bestimmungen, nämlich 1. ein Verzeichnis der mit allen Ländern bestehenden Handelsverträge Deutschlands, Oesterreich-Ungarns und der Schweiz, 2. Wiedergabe der in 150 Ländern geltenden Zollsätze und Zolltarifentscheidungen auf Grund des neuesten amtlichen Materials, 3. eine vergleichende Uebersicht der Münz- und Gewichtssysteme, 4. Bestimmungen über die Art der Verzollung, Warenbezeichnung u. s. w., 5. Aufzählung der Konsulate der drei Länder im Auslande, 6. statistische Darstellung der Einfuhrverhältnisse für elektrotechnische Erzeugnisse in allen Ländern. Im vorliegenden ersten Band sind 25 europäische Länder behandelt, und zwar bei jedem Land die Kapitel: Münz- und Gewichtssystem, Handelsverträge, Konsulate, Zollberechnung, Zollbeschwerden, Zollsätze, Einfuhr. (Ausser England, Montenegro, Russland und Griechenland haben sämtliche europäische Staaten das metrische Gewichtssystem.) Das Buch wird jedenfalls allen exportierenden Firmen und allen am Export Interessierten gute Dienste leisten und von Nutzen sein. Praktisch ist, dass sämtliche Blätter nur einseitig bedruckt sind, so dass für Nachträge, Einkleben neuer Bestimmungen u. s. w. genügend Raum gelassen ist. H. D.

Manuel de la fabrication des Accumulateurs. Von **F. Grünwald.** Nach der dritte deutschen Auflage übersetzt von Paul Grégoire. 248 S. mit 94 Fig. Verlag von H. Desforges, Paris. 1906.

Der technische Teil des Buches ist durchaus zweckentsprechend und grösstenteils einwandsfrei, enthaltend Geschichtliches, Rohstoffe und ihre Verarbeitung, Aufstellung und Behandlung, Verwendung und Schaltung nebst Anhang mit Regeln über Installation und Tabellen. Verf. hat es verstanden, das Wesentliche aus dem grossen Wust von unbrauchbaren Erfindungen und Vorschlägen herauszuschälen, so dass das Buch als ein Lehrbuch für den angehenden Akkumulatorentechniker wohl geeignet ist. Gegen den praktischen Teil tritt die theoretische Einführung (38 Seiten) dem rein praktischen Zweck des Buches entsprechend zurück, nicht nur in Bezug auf den Umfang, sondern auch in Bezug auf den Inhalt. Das Kapitel ist entschieden für eine Einführung zu kurz, und die Theorie des Bleiakkumulators lässt sich nicht mit wenigen Worten abtun, wenn der Leser von der Darstellung Nutzen haben soll. Gegen das Wenige, was Verf. bringt, ist sonst nichts einzuwenden. Nützlich ist eine Anzahl von Tabellen am Schluss. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 13. Juli 1906. Nr. 28. (S. 477—488.)

ZUR KENNTNIS DER IONENBILDUNG DES SCHWEFELS UND DER KOMPLEX-IONEN DES QUECKSILBERS.

Von *Joseph Knox*,

1851 Exhibition Scholar of the University of Aberdeen.

(Aus der anorganischen und physikalischen Abteilung des Breslauer Chemischen Universitäts-Laboratoriums.)

I. Löslichkeit von schwarzem und rotem HgS in Na_2S-Lösungen.

Die Löslichkeit von HgS in Na_2S-Lösungen ist zurückzuführen auf die Bildung eines komplexen Anions nach folgendem allgemeinen Schema

$$m\,HgS + n\,S'' \rightleftarrows (HgS)_m\,(S'')_n.$$

Man darf annehmen, dass hierbei von den Ionen des Schwefels (HS' und S'') nur die S'' direkt beteiligt sind, und gewinnt somit aus dem Studium dieser Reaktion Aufschluss über die S''-Konzentrationen.

Für das Gleichgewicht gibt das Massenwirkungsgesetz die Formel

$$[(HgS)_m\,(S'')_n] = K\,[HgS]^m\,[S'']^n. \qquad (1)$$

Die eckigen Klammern bedeuten die Konzentration der eingeschlossenen Molekelart in Molen pro Liter. K ist die Stabilitätskonstante des komplexen Anions. Sie stellt die Konzentration, hier allerdings nicht realisierbar, desselben dar, wenn diejenigen des Neutralteils[1]) sowie des Einzelions[1]) gleich eins gemacht werden.

Die Gleichung zeigt ferner, dass die Konzentration des komplexen Anions nur von der Komplexkonstante und den Konzentrationen des Neutralteils und des Einzelions abhängt.

In gesättigten Lösungen ist die Konzentration von HgS konstant; in diesem Falle ist daher die Konzentration des Komplexes mit $[S'']^n$ proportional. Nun hat Küster gezeigt[2]), dass Na_2S in wässeriger Lösung sehr weitgehend hydrolytisch gespalten ist, und diese Hydrolyse steigt mit der Verdünnung. Hiernach dürfen wir erwarten, dass das Verhältnis von gelöstem HgS zu Na_2S mit der Verdünnung abnimmt. Dieser Schluss wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Die Löslichkeit von schwarzem HgS wurde in der Weise festgestellt, dass man die gesättigten Lösungen von Zinnober bis zu einem bestimmten Betrage verdünnte und die Lösungen mit dem abgeschiedenen schwarzen HgS so lange schüttelte, bis Gleichgewicht eintrat. Die grössere Löslichkeit der schwarzen Modifikation und die oft beobachtete Tatsache, dass beim Stehen unter der Lösung sie sich in die rote umwandelt, zeigen, dass letztere die stabile Modifikation ist. Die Geschwindigkeit der Umwandlung von schwarzem HgS in rotes nimmt sehr rapide mit der Konzentration von Na_2S ab. In einer 2 molaren Lösung ist sie in ungefähr einem Tage zu Ende, während sie in verdünnten Lösungen erst nach Wochen oder selbst Monaten sichtbar wird.

Tabelle 1[1]).

Konz. Na_2S Mol/Liter	HgS (rot) gelöst Mol/Liter	Verhältnis $\frac{HgS\ (\text{rot})}{Na_2S}$	HgS (schwarz) gelöst Mol/Liter	Verhältnis $\frac{HgS\ (\text{schwarz})}{HgS\ (\text{rot})}$
2,030	1,144	0,5635	—	—
1,52	0,783 2	0,5153	0,856 1	1,09
1,015	0,442 3	0,4328	0,500 2	1,13
0,755	0,287 8	0,3812	0,333 6	1,16
0,50	0,150 0	0,3006	0,180 5	1,20
0,25	0,045 44	0,1818	0,056 22	1,24
0,10	0,008 241	0,0824	0,010 85	1,32

Das Steigen des Verhältnisses der Löslichkeiten von schwarzem zu rotem HgS mit der Verdünnung kann man durch den Löslichkeitsunterschied zwischen den grossen und den kleinen Körnern der amorphen schwarzen Modifikation erklären, indem man annimmt, dass in den verdünnten Lösungen die kleinen, in den konzentrierten Lösungen die verhältnismässig weniger löslichen grossen Körner für die Löslichkeit maassgebend sind. Wahrscheinlicher jedoch ist folgende Erklärung. Wegen der grösseren Geschwindigkeit der Umwandlung von schwarzem in rotes in den konzentrierten Lösungen und der kleineren Löslichkeit letzterer Form, findet eine partielle Umwandlung in die rote Modifikation statt. Die Lösung ist jetzt in Bezug auf rotes HgS übersättigt. Dieses scheidet sich aus, so dass die maximale Löslichkeit der schwarzen Modifikation nicht erreicht wird. Versuche, diese Frage zu entscheiden, werden unternommen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit ist von Interesse. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, doch ist der Temperaturkoëffizient gering. Dies rührt wahrscheinlich von drei verschiedenen Einflüssen her, von einer zunehmenden Löslichkeit von HgS, einer Verminderung der Komplexkon-

1) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 471 (1899).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 53 (1905).

1) Die Versuche sind im Thermostaten bei 25° ausgeführt.

stante und einer steigenden Hydrolyse, welche die Konzentration der S''-Ionen vermindert. Wie aus der Gleichung (1) leicht einzusehen ist, bewirkt der erste Einfluss eine Löslichkeitserhöhung durch Vermehrung der aktiven Masse von HgS, während die beiden anderen Einflüsse in der Richtung einer Löslichkeitserniedrigung wirken.

Tabelle 2 (Löslichkeit von Zinnober bei 33°).

Konz. Na_2S Mol/Liter	Zinnober gelöst in Mol/Liter bei 33°	25°
0,755	0,2828	0,2878
0,5	0,1465	0,1500
0,25	0,04360	0,04544
0,10	0,007887	0,00824

Die Hydrolyse von Na_2S vollzieht sich nach der Gleichung

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

oder

$$S'' + H_2O \rightleftarrows HS' + OH'.$$

Daraus ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetze

$$\frac{[HS'][OH']}{[S'']} = k_1$$

k_1 ist die Hydrolysenkonstante. Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass durch Vermehrung der OH'-Ionenkonzentration die Hydrolyse zurückgeht, d. h. die S''-Ionenkonzentration sich vermehrt. Durch Zusatz von $NaOH$ zu Na_2S sollte daher die Löslichkeit von HgS zunehmen, was auch experimentell bestätigt wurde. Folgende Tabelle zeigt den Einfluss von $NaOH$ verschiedener Konzentration auf die Löslichkeit.

Tabelle 3.

Konz. Na_2S Mol/Liter	HgS gelöst in Mol/Liter: in reinem Na_2S	mit Zusatz von 0,5 n. $NaOH$	mit Zusatz von 1,0 n. $NaOH$	mit Zusatz von 4,48 n. $NaOH$	mit Zusatz von 4,67 n. $NaOH$	mit Zusatz von 7,7 n. $NaOH$	Verhältnis HgS / Na_2S in der Lösung mit Zusatz von 7,7 n. $NaOH$
1,015	0,4423	—	0,673	—	—	0,9167	0,903
0,755	0,2878	—	0,485	—	—	—	—
0,50	0,1500	0,2483	0,302	0,435	—	0,4637	0,927
0,25	0,04544	0,1106	0,148	—	0,225	0,2369	0,948
0,10	0,008241	0,03962	0,0563	—	0,0903	0,09634	0,963

Die Tatsache, dass durch Zusatz sehr starker Natronlauge, welche die Hydrolyse auf das Minimum reduziert, das gelöste HgS dem Na_2S praktisch äquivalent wird, deutet auf die Formel Na_2HgS_2 für den Komplex, also HgS_2'' für das Komplexanion.

II. Elektromotorische Messungen.

Die Methode von Bodländer[1]) bietet uns ein Mittel zur Ermittlung der Konstitution von Komplexen. Im vorliegenden Falle aber, wegen der Schwierigkeit der S''-Ionenkonzentrationsbestimmung ist sie nur teilweise anwendbar.

Für das Komplexanion muss folgende Massenwirkungsgleichung erfüllt sein:

$$[(Hg)_m(S'')_{m+n}] = k_2 [Hg^{\cdot\cdot}] [S'']^{m+n}.$$

Infolgedessen ist für zwei Lösungen, welche verschiedene $[(Hg)_m(S'')_{m+n}]$-Konzentration, aber gleiche $[S'']$-Konzentrationen besitzen

$$\frac{[(Hg)]_m(S'')_{m+n}]_1}{[(Hg)_m(S'')_{m+n}]_2} = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1{}^m}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2{}^m}.$$

Diese Bedingung ist annähernd erfüllt, wenn man kleine, aber verschiedene Mengen von HgS in gleich starken Lösungen von Na_2S auflöst. Das Verhältnis $\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$ findet man durch Messung der EMK einer aus den beiden Lösungen zusammengesetzten Konzentrationskette.

Es ist

$$E_{25^0} = 0{,}0295 \log \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$$

$$= \frac{0{,}0295}{m} \log \frac{[(Hg)_m(S'')_{m+n}]_1}{[(Hg)_m(S'')_{m+n}]_2}$$

Das Verhältnis $\frac{[(Hg)_m(S'')_{m+n}]_1}{[(Hg)_m(S'')_{m+n}]_2}$ ist dasjenige des gelösten Sulfids in den beiden Lösungen.

Die EMK einer Kette, in welcher dieses Verhältnis 2 : 1 war, wurde zu 0,011 Volt gefunden.

$$0{,}011 = \frac{0{,}0295}{m} \log 2 : \cdot m = 0{,}8.$$

m muss natürlich eine ganze Zahl sein. Es ist daher klar, dass sein Wert eins ist. Die Ungenauigkeit, die nur 2 Millivolt entspricht, dürfte von dem Diffusionspotential herrühren.

Auf ähnliche Weise liesse sich n berechnen, wenn wir die S''-Ionenkonzentration ermitteln könnten. Da dies nicht der Fall ist, ist es am einfachsten, anzunehmen, dass auch $n = 1$ sei, und dass dem Komplex die Formel Na_2HgS_2 zukommt, wie es aus den Löslichkeitsversuchen hervorzugehen scheint. Dann lautet die Massenwirkungsgleichung für die Dissociation des Komplexanions in Neutralteil und Einzelion

$$[HgS_2''] = K[HgS][S''] = k_3[S'']$$

da die Konzentration von HgS als Bodenkörper konstant ist.

Ferner ist

$$[HgS] = k_4 [Hg^{\cdot\cdot}][S''] \text{ oder } [S''] = \frac{k_5}{[Hg^{\cdot\cdot}]}.$$

Setzen wir diesen Wert von $[S'']$ in die erste Gleichung ein, so erhalten wir

$$[HgS_2''] = \frac{k_3 k_5}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = \frac{k_6}{[Hg^{\cdot\cdot}]},$$

d. h. für gesättigte Lösungen ist das Produkt $[HgS_2''][Hg^{\cdot\cdot}]$ konstant.

Die Konzentration von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen wurde durch Messung der EMK der Lösung gegen

[1]) Festschrift zum 70. Geburtstage von Dedekind, Braunschweig 1901; auch Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 597 (1902).

eine Hg-Elektrode bestimmt. Als Vergleichselektrode diente die Kalomel-Normalelektrode, deren $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration $3 \cdot 10^{-20}$ beträgt[1]). Mittels der Nernstschen Formel

$$E_{25^0} = 0{,}0295 \log \frac{3 \cdot 10^{-20}}{x}$$

können wir x, die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration in der betreffenden Lösung, berechnen. Die Konzentration von HgS_2'' ist als die des gelösten HgS angenommen worden.

Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Messungen.

Tabelle 4.

Konz. von Na_2S Mol Liter	Konz. HgS_2'' = gelöstes HgS Mol/Liter	EMK gegen Kalomelelektrode Volt	Konz. $Hg^{\cdot\cdot}$ g-Ion/Liter	$[Hg^{\cdot\cdot}][HgS_2''] = k_6$
2,030	1,144	0,9715	$3\,53 \cdot ^{-53}$	$4{,}0 \cdot 10^{-53}$
1,52	0,783 2	0,9650	$5{,}21 \cdot ^{-53}$	$4{,}1 \cdot 10^{-53}$
1,015	0,442 3	0,9570	$10{,}9 \cdot ^{-53}$	$4{,}8 \cdot 10^{-53}$
0,755	0,287 8	0,9515	$16{,}5 \cdot ^{-53}$	$4{,}7 \cdot 10^{-53}$
0,50	0,150 0	0,9455	$26{,}7 \cdot ^{-53}$	$4{,}0 \cdot 10^{-53}$
0,25	0,045 44	0,9335	$58{,}5 \cdot ^{-53}$	$2{,}7 \cdot 10^{-53}$
0,10	0,008 241	0,9145	$300 \cdot ^{-53}$	$2{,}5 \cdot 10^{-53}$

Die elektromotorischen Kräfte waren innerhalb eines Millivolts reproduzierbar. Die Diffusionspotentiale an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte sind nicht berücksichtigt worden. Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche kannte ich keine befriedigende, auf den vorliegenden Fall anwendbare Methode zur Beseitigung dieser Diffusionspotentiale. Herr Dr. A. C. Cumming hat kürzlich im hiesigen Laboratorium eine Methode ausgearbeitet, die befriedigend zu sein scheint, und ich beabsichtige, die Potentialmessungen, unter Anwendung seiner Methode, zu wiederholen. In Anbetracht dieser Tatsachen und der ausserordentlich kleinen Konzentration von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen ist die Konstanz des Ausdrucks $[Hg^{\cdot\cdot}][HgS_2'']$ sehr gut und ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel Na_2HgS_2 für den Komplex.

Aus dem Hydrolysengleichgewicht für Na_2S

$$[OH'][HS] = k_1 [S'']$$

ergibt sich die Beziehung für Na_2S, wo HS' und OH' in äquivalenten Mengen zugegen sind,

$$[HS']^2 = k_1 [S''].$$

Ferner ist $[HS'] + [S''] = a - b$, wenn wir vollständige Dissociation annehmen, wo a die Gesamtkonzentration von Na_2S, b die des gelösten HgS, d. h. des komplexen Salzes bedeutet.

Aus diesen beiden Gleichungen finden wir

$$[HS'] = -\frac{k_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_1}{2}\right)^2 + k_1(a-b)} \quad (2)$$

und $[S''] = a - b - [HS']$, wenn k_1 bekannt ist.

Setzen wir die gefundenen Werte von $[S'']$ in die Gleichungen

$$\frac{[HgS_2'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][S'']^2} = k_2,$$

und das Löslichkeitsprodukt

$$[Hg^{\cdot\cdot}][S''] = L$$

ein, so können wir k_2, die Konstante für die Bildung des Komplexes aus den Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und S'', und das Löslichkeitsprodukt L von HgS berechnen.

Es ist k_1 die Hydrolysenkonstante von Na_2S, deren Wert sich aus den Messungen von Küster zu 0,405 berechnen lässt. Dieser Wert wurde benutzt, um k_2 und L abzuleiten. Die Resultate aber waren so unbefriedigend, dass sie zu dem Schluss führten, die Koelichen-Küstersche Methode, die diesen Wert lieferte, müsse unzuverlässig sein. Sie beruht auf der Katalyse der Spaltung von Diacetonalkohol durch OH'-Ionen. Ich habe daher einige Messungen wiederholt; die Ergebnisse sind nicht sehr befriedigend, deuten aber auf einen höheren Hydrolysengrad, wie ihn Küster gefunden hat.

Ich setzte daher verschiedene Werte von k_1 in Gleichung (2) ein und erhielt die beste Konstanz von k_2 und L mit Werten von k_1 zwischen 5 und 10. Dies bedeutet eine Hydrolyse von Na_2S in 0,05 molarer Lösung von ungefähr 98 %, während Küster 85 % fand. Der Grössenordnung nach stimmen die beiden Zahlen übrigens überein. Eine grössere Hydrolyse wie 85 %, also in der Richtung meines Resultates, geht auch aus Messungen von Schaeffer[1]) hervor.

In folgender Tabelle 5 (S. 380) sind die Resultate dieser Rechnungen zusammengestellt.

Die Unsicherheit der S''-Ionenkonzentration, welche in dem Ausdruck für k_2 als Quadrat vorkommt, und der Einfluss der Diffusionspotentiale genügen, die Variation von k_2 zu erklären.

Es ist kein Zweifel, dass die Grössenordnung der Konstanten richtig ist, und die Annahme der Formel Na_2HgS_2 für den Komplex darf als bewiesen gelten.

Mit Hilfe der Hydrolysenkonstante k_1 sind wir nun im stande, die zweite Dissociationskonstante von H_2S zu berechnen. Aus den Gleichungen

$$[H^{\cdot}][OH'] = k_w$$
$$[HS'][OH'] = k_1 [S'']$$

ergibt sich

$$\frac{[H^{\cdot}][S'']}{[HS']} = \frac{k_w}{k_1} = k_{HS'}.$$

k_w ist die Wasserkonstante $= 1{,}2 \cdot 10^{-14}$. k_1 dürfen wir als rund 10 annehmen. Setzen wir diese Werte in die obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$k_{HS'} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-14}}{10} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}.$$

---

1) Ley und Heimbucher, Z. f. Elektroch. **10**, 301 (1904).

1) Dissertation, Leipzig.

Tabelle 5.

Konz. Na_2S Mol/Liter	Konz. S'' $\frac{\text{g-Ion}}{\text{Liter}}$	$[Hg^{\cdot\cdot}][S''] = L$	$\frac{[HgS_2'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][S'']^2} = k_2$
$k_1 = 0{,}405$			
2,03	0,456	$1{,}6 \cdot 10^{-53}$	$1{,}6 \cdot 10^{53}$
1,52	0,356	$1{,}8 \cdot 10^{-53}$	$1{,}2 \cdot 10^{53}$
1,015	0,252	$2{,}7 \cdot 10^{-53}$	$0{,}64 \cdot 10^{53}$
0,755	0,189	$3{,}1 \cdot 10^{-53}$	$0{,}49 \cdot 10^{53}$
0,50	0,125	$3{,}3 \cdot 10^{-53}$	$0{,}36 \cdot 10^{53}$
0,25	0,0549	$3{,}2 \cdot 10^{-53}$	$0{,}25 \cdot 10^{53}$
0,10	0,0145	$4{,}4 \cdot 10^{-53}$	$0{,}13 \cdot 10^{53}$
$k_1 = 1{,}0$			
2,03	0,320	$1{,}1 \cdot 10^{-53}$	$3{,}2 \cdot 10^{53}$
1,52	0,243	$1{,}3 \cdot 10^{-53}$	$2{,}6 \cdot 10^{53}$
1,015	0,166	$1{,}8 \cdot 10^{-53}$	$1{,}5 \cdot 10^{53}$
0,755	0,120	$2{,}0 \cdot 10^{-53}$	$1{,}2 \cdot 10^{53}$
0,50	0,075	$2{,}0 \cdot 10^{-53}$	$0{,}99 \cdot 10^{53}$
0,25	0,0402	$2{,}4 \cdot 10^{-53}$	$0{,}48 \cdot 10^{53}$
0,10	0,0072	$2{,}2 \cdot 10^{-53}$	$0{,}53 \cdot 10^{53}$
$k_1 = 5$			
2,03	0,118	$0{,}42 \cdot 10^{-53}$	$23 \cdot 10^{53}$
1,52	0,084 8	$0{,}44 \cdot 10^{-53}$	$21 \cdot 10^{53}$
1,015	0,053 7	$0{,}58 \cdot 10^{-53}$	$14 \cdot 10^{53}$
0,755	0,037 2	$0{,}61 \cdot 10^{-53}$	$13 \cdot 10^{53}$
0,50	0,021 7	$0{,}58 \cdot 10^{-53}$	$12 \cdot 10^{53}$
0,25	0,007 6	$0{,}44 \cdot 10^{-53}$	$13 \cdot 10^{53}$
0,10	0,001 76	$0{,}53 \cdot 10^{-53}$	$9 \cdot 10^{53}$
$k_1 = 10$			
2,03	0,067	$0{,}24 \cdot 10^{-53}$	$7{,}2 \cdot 10^{54}$
1,52	0,048	$0{,}25 \cdot 10^{-53}$	$6{,}5 \cdot 10^{54}$
1,015	0,030	$0{,}33 \cdot 10^{-53}$	$4{,}5 \cdot 10^{54}$
0,755	0,022	$0{,}36 \cdot 10^{-53}$	$3{,}6 \cdot 10^{54}$
0,50	0,011	$0{,}29 \cdot 10^{-53}$	$4{,}6 \cdot 10^{54}$
0,25	0,004 1	$0{,}24 \cdot 10^{-53}$	$4{,}6 \cdot 10^{54}$
0,10	0,000 76	$0{,}23 \cdot 10^{-53}$	$4{,}8 \cdot 10^{54}$

Diese zweite Dissociationskonstante des H_2S setzt uns nunmehr in den Stand, in allen wässerigen Lösungen von Sulfiden aus dem $H^{\cdot}$- oder OH'-Titer das Konzentrationsverhältnis (bei 25^0)

$$(S''):(HS') = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-15}}{(H^{\cdot})} = 0{,}1 \cdot (OH')$$

anzugeben. So ist also:

in neutraler Lösung ($OH' = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$):

$$(S'') = 1{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot (HS'),$$

in 1 n.-saurer Lösung ($OH' = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$):

$$(S'') = 1{,}2 \cdot 10^{-15}\,(HS'),$$

in 1 n.-basischer Lösung ($OH' = 1$):

$$(S'') = 0{,}1 \cdot (HS');$$

und erst in 10 n.-basischer Lösung ($OH' = 10$):

$$(S'') = (HS'').$$

Die Sättigungskonzentration von H_2S in Wasser bei 25^0 ist annähernd 0,1 n. Nun ist

$$k_{H_2S} = \frac{[HS'][H^{\cdot}]}{[H_2S]} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}\ ^{1)}.$$

In dieser Lösung beträgt daher die $H^{\cdot} = HS'$-Konzentration $0{,}95 \cdot 10^{-4}$. Ferner erhalten wir aus der Gleichung

$$k_{HS'} = \frac{[H^{\cdot}][S'']}{[HS']} = 1{,}2 \cdot 10^{-15} \text{ (bei } 25^0)$$

für alle rein wässrigen Lösungen von H_2S, in denen stets sehr nahe $[H^{\cdot}] = [HS']$ ist, den ausserordentlich kleinen Wert

$$[S''] = 1{,}2 \cdot 10^{-15}.$$

Trotz dieser minimalen Konzentration sind die S''-Ionen im stande, die Schwermetallionen aus ihren Lösungen zu fällen, wegen des ungemein kleinen Löslichkeitsprodukts ihrer Sulfide.

Die Kenntnis dieser verschiedenen Grössen ist wichtig für die Theorie der H_2S-Fällung. Mit ihrer Hilfe sind wir in der Lage, die S''-Ionenkonzentrationen in Sulfidlösungen zu berechnen und mithin die Löslichkeitsprodukte der „unlöslichen" Sulfide zu bestimmen[1]), wie dies oben für HgS geschehen ist.

Zum Schluss wollen wir die Konzentration der S''- und einiger anderer charakteristischer Ionen in einigen für die H_2S-Fällung wichtigen Lösungen berechnen.

1. In 1 n. Na_2S-Lösung war mit der oben gefundenen Hydrolysenkonstante $k_1 = 10$ der Hydrolysengrad zu 91 % berechnet[2]), also

$$HS' = OH' = 0{,}91 \text{ mol.}; \quad S'' = 0{,}09 \text{ mol.},$$

abgesehen vom Ionisationsgrad, der ohne Einfluss auf die Grössenordnung ist.

2. In einer 1 mol. $NaHS$-Lösung ist gemäss der Konstante $k_{H_2S} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ der Hydrolysengrad nur $3{,}6 \cdot 10^{-4}$, also

$$H_2S = OH' = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$$

und annähernd $HS' = 1$; aus den Konstanten k_x und $k_{HS'}$ ergibt sich dann

$$H^{\cdot} = 3{,}3 \cdot 10^{-11} \text{ und } S'' = 3{,}6 \cdot 10^{-5}.$$

3. und 4. Die Verhältnisse in Schwefelammoniumlösung sind am einfachsten, ausgehend von einer 1 mol. NH_4HS-Lösung zu beurteilen. Hier berechnet sich aus der Ammoniakkonstante $k_b = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ und $k_{H_2S} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ der Hydrolysengrad zu 0,07, d. h 7 %. Es ist also annähernd

$$H_2S = 0{,}07; \quad HS' = NH_4^{\cdot} = 0{,}93,$$

daraus mit k_b, resp. k_w und $k_{HS'}$

$$OH' = 1{,}7 \cdot 10^{-6}; \; H^{\cdot} = 0{,}7 \cdot 10^{-8}; \; S'' = 1{,}6 \cdot 10^{-7};$$

Die $(NH_4)_2S$-Lösung unterscheidet sich von dieser durch einen Zuwachs von 1 mol. Ammoniak. Dieses könnte die Hydrolyse der vorigen Lösung höchstens auf 0 herabdrücken und damit $HS' = 1$ machen, denn gemäss Fall 1 ist selbst in der Na_2S-Lösung die erste Stufe der Hydrolyse 0,91, also nahezu 1. Wir setzen daher $HS' = NH_4^{\cdot} =$ etwa 1 und erhalten mit k_b hier, wo das infolge der Konzentration von etwa 1 mol. $NH_4^{\cdot}$ nahezu völlig undissociierte übrige Ammoniak auch etwa 1 mol. beträgt, für OH'

1) Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217.

1) Das ähnliche Problem für O''-Ionen und die Löslichkeitsprodukte der Metalloxyde bleibt bis jetzt ungelöst.

2) Siehe z. B. Abegg, Dissociationstheorie, S. 51.

Tabelle 6.

	Lösung	S''	HS'	H_2S	$H^{\cdot}$	OH'
1.	1 mol. Na_2S	0,09	0,91	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	0,91
2.	1 „ $NaHS$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	1	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
3.	1 „ $(NH_4)_2S$	$3 \cdot 10^{-6}$	ca. 1	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
4.	1 „ NH_4HS	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,93	0,07	$0,7 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
5.	gesättigte H_2S	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	0,1	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
6.	ges. H_2S + 1 n. Essigsäure	$0,6 \cdot 10^{-18}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,1	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-12}$
7.	ges. H_2S + 1 n. HCl	$1,1 \cdot 10^{-23}$	$0,91 \cdot 10^{-8}$	0,1	1	$1,2 \cdot 10^{-14}$

$= 2,5 \cdot 10^{-5}$, hieraus mit $k_w : H^{\cdot} = 5 \cdot 10^{-10}$ und weiter mit $k_{HS'}$ und k_{H_2S} die Konzentrationen:

$$S'' = 3 \cdot 10^{-6} \text{ und } H_2S = 5 \cdot 10^{-3}.$$

5. In H_2S gesättigtem Wasser bei 25° berechnen sich, wie oben ausgeführt,

$$HS' = 0,95 \cdot 10^{-4}; \quad S'' = 1,2 \cdot 10^{-15}.$$

6. In H_2S gesättigter 1 n. Essigsäure, deren S''-Konzentration bekanntlich zur $Zn^{\cdot\cdot}$-Fällung noch ausreicht, ist die $H^{\cdot}$-Konzentration gemäss der Essigsäure-Dissociationskonstante

$$\sqrt{18 \cdot 10^{-6}} = 4 \cdot 10^{-3};$$

hieraus folgen die Konzentrationen

$$HS' = 2 \cdot 10^{-6}; \quad S'' = 0,6 \cdot 10^{-18}.$$

7. In H_2S gesättigter 1 n. Salzsäure, die zur Fällung der schwer löslichen Sulfide noch genügend S''-Ionen enthält, ist die Konzentration $H^{\cdot} = 1$, also

$$HS' = 0,91 \cdot 10^{-8}; \quad S'' = 1,1 \cdot 10^{-23}.$$

Ueberall wurde von der Unvollständigkeit der Ionisation der starken Elektrolyte abgesehen.

Oben stehende Tabelle 6 enthält die Zusammenstellung der eben berechneten Konzentrationen. Sie können als Anhalt für die in den Sulfidfällungen der Praxis herrschenden Konzentrationsverhältnisse dienen und lassen z. B. auch erkennen, wie weit die Alkalisulfide basisch, neutral oder sauer reagieren. Wie man sieht, ist überall $OH' > H^{\cdot}$, sie reagieren also sämtlich basisch[1]).

Vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Abegg ausgeführt, dem ich hierfür, sowie für sein stets bewiesenes Interesse, meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Breslau, Juni 1906.

1) Vergl. die hiernach zu revidierende Angabe von Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem., 2. Aufl., S. 281 (1905).

ÜBER DIE TRENNUNG DER ENERGIEVERLUSTE IN VOLTAMETERN.

Von *Chr. Bäumler*, München.

Eine vielfach angewandte Methode zur Untersuchung der elektrolytischen Polarisation beruht auf der Anwendung von Wechselstrom in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode bietet eine ältere Arbeit von M. Wien[1]), an die der vorliegende Aufsatz anknüpft. Dabei liegt in dem einen Zweig der Brücke ausser dem Voltameter eine Spulenanordnung mit veränderlicher Selbstinduktion; als Nullinstrument wird ein abgestimmtes optisches Telephon oder Vibrationsgalvanometer benutzt. Die durch schrittweise Veränderung der Selbstinduktion, des Vergleichswiderstandes und des Brückenverhältnisses herbeigeführte Nulleinstellung des Instrumentes ergibt für das Voltameter einen Kapazitätswert C, der aus dem kompensierenden Selbstinduktionskoëffizienten L und der Schwingungszahl n, auf die das Instrument abgestimmt ist, durch die Beziehung

$$C = \frac{1}{4\pi^2 n^2 L} \qquad (1)$$

gefunden wird, und einen Widerstandswert R, der dem aus der Brückenvergleichung berechneten Widerstande des Voltameterzweiges vermindert um den Widerstand der Selbstinduktionsspulen gleich ist.

Diese Werte C und R charakterisieren das Voltameter in seiner Wirkung auf einen harmonischen Wechselstrom mit der Periodenzahl n; es kann als eine Serienschaltung eines Widerstandes R und eines Kondensators mit der Kapazität C angesehen werden. Dies ist so lange zulässig, als die Stromdichte innerhalb des Bereiches bleibt, in dem R und C von ihr unabhängig sind[1]), andernfalls sind die Werte nur für die Stromdichte gültig, die bei der Messung vorhanden war. Bei derselben Stromdichte sind R und C für verschiedene Werte von n verschieden; das Vorhandensein weiterer Stromkomponenten mit anderen Schwingungszahlen hat auf die Bestimmung von R und C für die Schwingungszahl n keinen Einfluss[2]).

1) M. Wien, Pogg. Ann. **58**, 37 (1896).

1) Bei Nickelelektroden in konzentrierter Kochsalzlösung mit $n = 256$ war die obere Grenze etwa 0,002 Amp/qcm Elektrodenfläche. Wien, l. c.

2) Wien, l. c.

In der angeführten Arbeit ist gezeigt, dass in allen untersuchten Fällen R grösser ist als der Widerstandswert, den man aus den Dimensionen des Voltameters und dem Leitvermögen des Elektrolyts berechnet. Diese Widerstandserhöhung, die zunächst nur auf einen besonderen Energieverbrauch im Voltameter hinweist, wird durch die „freiwillige Depolarisation" erklärt, die bewirkt, dass die Polarisations-EMK dem Strom um weniger als eine Viertelperiode nacheilt; der gesamte Effektverbrauch des Voltameters zerfällt danach in zwei Teile, von denen der eine direkt in Joulesche Wärme, der andere in chemische Energieformen umgewandelt wird. Daneben wird zugegeben, dass auch eine wirkliche Erhöhung des Leitungswiderstandes, etwa durch die Bildung schlechtleitender Schichten an den Elektroden, auftreten könne. Die physikalische Forschung hat sich nach M. Wien die

Fig. 178.

Annahme der „freiwilligen Depolarisation" zu eigen gemacht.

Soviel dem Verfasser bekannt ist, ist die Frage, welche der beiden möglichen Ursachen des zusätzlichen Energieaufwandes im Voltameter die wirkliche sei, noch nicht durch Versuche entschieden worden; damit entbehren auch die Folgerungen der theoretischen Bearbeitung dieser Polarisationsvorgänge am Platin durch Warburg[1]) noch der experimentellen Bestätigung. Im folgenden soll eine experimentelle Methode angegeben werden, die, im Prinzip bekannt, durch Anwendung eines modernen Hilfsmittels der Messtechnik, des Oscillographen, die Lösung der Aufgabe ermöglichen kann.

Ist e der Augenblickswert der Klemmenspannung (Differenz der Elektrodenpotentiale) des Voltameters, i der Augenblickswert des Voltameterstroms, und ist der zeitliche Verlauf dieser beiden Grössen während einer Periode des Wechselstromes durch Beobachtung bekannt, so können auch daraus die Werte R und C für die Schwingungszahl irgend einer der vorhandenen Harmonischen von e und i leicht berechnet werden; durch die beiden Kurven oder Fourierschen Reihen, durch die e und i dargestellt werden können, ist daher das Verhalten des Voltameters ebenso weit beschrieben als durch die Angabe von Wertpaaren R und C für die einzelnen vorhandenen Schwingungszahlen. Im folgenden ist diese Art der Beschreibung als die bequemere angewandt.

Der Leitungswiderstand des Voltameters werde allgemein als variabel angenommen, sein Augenblickswert sei r, ferner bedeute e_p den unbekannten Augenblickswert der Polarisationsspannung, T die Periodendauer der Grundwelle des verwendeten Wechselstromes. Es besteht dann die Gleichung der Spannungen

$$e = ir + e_p, \tag{2}$$

durch Multiplikation mit i ergibt sich die Gleichung der momentanen Leistungen

$$ei = i^2 r + i e_p \tag{3}$$

und durch Integration über eine Periode der mittlere Effektverbrauch des Voltameters

$$P = \frac{1}{T}\int_0^T e\,i\,dt = \frac{1}{T}\int_0^T i^2 r\,dt + \frac{1}{T}\int_0^T i\,e_p\,dt \tag{4}$$

Die beiden Summanden auf der rechten Seite dieser Gleichung sind die in Frage stehenden Leistungswerte. Es ist offenbar möglich, sie einzeln anzugeben, wenn ausser dem Verlauf von e und i noch der Verlauf einer der Grössen r oder e_p innerhalb einer Periode bekannt ist.

Die Aufgabe ist also, den zeitlichen Verlauf von e_p oder r während einer Periode zu ermitteln.

Zur Lösung dieser Aufgabe hat Oliveri[1]) eine theoretisch richtige Methode angewandt, deren Prinzip auf den einfachsten Polarisationsversuch mit Gleichstrom zurückweist. Er beschreibt seine Versuchsanordnung mit folgenden Worten: „Ich habe einen Elektromotor benutzt und einen kleinen Wechselstromerzeuger, der einen nahezu sinusoidalen Strom liefern konnte. Koaxial mit dem Stromerzeuger habe ich einen besonderen Unterbrecher angeordnet, durch den der Wechselstrom in ein Voltameter geleitet wurde, dessen Elektroden zu bestimmten Augenblicken und für sehr kurze Zeiten mit den Quadrantenpaaren eines Mascartschen Elektrometers in Verbindung gesetzt wurden." Dieser etwas unklaren Beschreibung ist eine Schaltungsskizze leider nicht beigegeben; die Schaltung, auf die man aus der Beschreibung schliessen kann, ist in Fig. 178 schematisch dargestellt. Darin bedeutet A den Wechselstromgenerator,

1) E. Warburg, Pogg. Ann., 4. Folge, **6**, 125 (1901).

1) F. Oliveri, Nuovo Cimento, Serie **4**, Tomo **12**, 146 (1900).

M den Antriebsmotor; beide sind direkt gekuppelt gedacht. Auf der verlängerten Welle des Generators sitzt der Unterbrecher U. V bedeutet das Voltameter, E das Elektrometer (an dessen Stelle ebenso gut ein Galvanometer treten könnte), B_1-, B_2-, B_3 Bürsten am Unterbrecher; die Abwicklung seiner Oberfläche und die Lage der Bürsten ist noch besonders dargestellt. Er besteht aus zwei cylindrisch abgedrehten Metallringen R_1, R_2, von denen der eine, R_1, eine Aussparung, der andere einen in diese Aussparung hineinragenden Ansatz hat; sie sind voneinander isoliert. Von den Bürsten schleifen B_1 und B_3 dauernd auf den Ringen R_1, resp. R_2, B_2 jedoch abwechselnd auf R_1 und R_2. Ist die Bürste B_2 schmal genug, so wird in der gezeichneten Schaltung der Voltameterstrom einmal während jeder Umdrehung des Aggregates unterbrochen und während der Zeit der Unterbrechung wird das Elektrometer zur Spannungsmessung an das Voltameter angeschaltet. Die Bürste B_2 ist längs einer Kreisteilung verstellbar, so dass die Unterbrechungen bei allen möglichen Stellungen des Ankers der Wechselstrommaschine erfolgen können.

Die Arbeitsweise der Vorrichtung ist folgende: Die Kurve e (Fig. 179) stelle den Verlauf der Klemmenspannung des Voltameters, die Kurve i den Verlauf des Voltameterstromes dar. Der Strom möge zur Zeit t_1 für die Zeit $(t_4 - t_1)$ unterbrochen werden und innerhalb dieser Zeit möge von $t_2 - t_3$ das Elektrometer angeschaltet sein. Unter der Annahme, dass alle Aenderungen plötzlich vor sich gehen, und dass auch nach dem Wiederschliessen des Stromkreises der ursprüngliche Betriebszustand sich sofort einstelle, wird der Stromverlauf durch den Linienzug $iaZcdi$ dargestellt, die Klemmenspannung sinkt zur Zeit t_1 plötzlich um den Betrag $i \cdot r$ und fällt auf den Wert e_p; $i \cdot r$ möge durch die Strecke XY, e_p durch die Strecke YZ dargestellt werden. Von $t_1 - t_4$ sinkt die Klemmenspannung nach einer Depolarisationskurve, um zur Zeit t_4 plötzlich wieder den Ordinatenwert der ursprünglichen e-Kurve anzunehmen. Das von $t_2 - t_3$ angeschaltete Elektrometer erfährt daher einen Spannungsstoss, dessen Grösse

$$\varepsilon' = \int_{t_2}^{t_3} e\,dt; \qquad (5)$$

da er sich bei jeder Umdrehung des Unterbrechers wiederholt, so zeigt das Elektrometer einen konstanten Ausschlag, dessen Grösse der Spannung

$$\varepsilon = \frac{1}{\tau} \int_{t_2}^{t_3} e\,dt \qquad (6)$$

entspricht, wenn τ, die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Unterbrechungen, gegen die Eigenschwingungsdauer der Elektrometernadel klein ist. Durch Verstellen der Bürste B_2 kann die Unterbrechung zu verschiedenen Zeiten A_1 bewirkt werden; so wird es möglich, den Verlauf von ε für eine Periode experimentell festzulegen. Ist das Gesetz der Depolarisationskurve bekannt, so kann auch e_p aus ε berechnet werden, da die Zeiten $(t_2 - t_1)$, $(t_3 - t_2)$ nur von den Breiten der Aussparung in R_1, des Vorsprunges an R_2 und der Bürste B_2 abhängen und deshalb als bekannt anzusehen sind.

Der Anwendung dieser Methode ist der Umstand nicht günstig, dass die genaue punktweise Aufnahme der e-, i- und ε-Kurven eine äusserst mühevolle und zeitraubende Arbeit ist; dazu kommt die Schwierigkeit, die Zeiten $(t_2 - t_1)$, $(t_3 - t_2)$ während einer Aufnahme konstant

Fig. 179.

zu erhalten. Die Zeit $t_4 - t_1$ muss nämlich klein sein gegen die Zeit τ, damit das Voltameter Zeit hat, in den früheren Zustand zurückzukehren, ehe eine neue Unterbrechung erfolgt; es würde sich also die Anwendung eines mehrpoligen Generators und einer Vorrichtung, die den Strom nur einmal während mehrerer Umdrehungen unterbricht, empfehlen. Auf alle Fälle müssen die Dimensionen des Apparates, die die Unterbrechungszeiten bestimmen, sehr klein gemacht werden. Dadurch wird aber erfahrungsgemäss eine grosse Unsicherheit der Messungen durch Inkonstanz der Werte ε bedingt, die sich in Schwankungen der Elektrometereinstellung äussert. Oliveri hat über die Genauigkeit seiner Messungen nichts mitgeteilt; die seinem Aufsatz beigegebenen Kurven sind recht wenig befriedigend.

Unter Beibehaltung des Prinzips dieser Methode wird man ein bequemeres, genaueres und rascheres Verfahren erhalten, wenn man den Oscillographen als Spannungsmesser ver-

wendet. Der Verfasser schlägt daher vor, in der angegebenen Anordnung (Fig. 179) nur die Bürsten B_1 und B_2 zu benutzen und einen Oscillographen in den Nebenschluss zum Voltameter zu legen. Fig. 180 zeigt die neue Schaltung. Der Widerstand des Oscillographen (O) sei zunächst als sehr gross angenommen, seine Ausschläge (die Abweichungen des Lichtpunktes auf dem auffangenden Schirm von der Null-Lage) seien der Spannung an seinen Klemmen proportional. Wird ein lichtempfindlicher, senkrecht zur Schwingungsrichtung des Oscillographen bewegter Schirm nur eine sehr kurze Zeit, während der die Stromunterbrechung stattfindet, belichtet,

Fig. 180.

so zeichnet der Oscillograph unmittelbar den Teil der Klemmenspannungskurve mit den beiden Eckpunkten X und Y, aus dem ir und e_p abgenommen werden können. Durch Verstellung der Bürste B_2 kann man dann die Punkte X und Y für jede beliebige Zeit t_1 finden.

Die Zeit $(t_4 - t_1)$ kann jetzt beliebig klein gemacht werden, und es ist auf die Messung ohne Einfluss, ob sie ganz konstant ist oder etwas variiert.

Mit dem Siemensschen Oscillographen, der auf eine mit dem Wechselstromgenerator synchron rotierende Trommel zeichnet, könnte man gleich die Kurven e und e_p auf einmal, wenn auch nicht sehr genau, aufnehmen. Würde man nämlich bei dauernd belichteter Trommel mit der Bürste B_2 einmal langsam um den einer Periode entsprechenden Teil des Unterbrecherumfanges herumgehen, so bekäme man die vielmals vom Lichtpunkte des Oscillographen überlaufene e-Kurve als die eine Begrenzungslinie eines Bandes, das durch eine Schar verschieden langer, zur Achse der e-Kurve senkrechter Strecken (den Strecken XY, $X'Y'$ der Fig. 179) gebildet wird, und dessen andere Begrenzungslinie angenähert (durch die Strecken YY' verwaschen) die e_p-Kurve ist. Ist ρ der Widerstand des Oscillographen, so entspricht die Strecke YZ (Fig. 179) nicht genau der Spannung e_p, sondern es ist

$$YZ = e_p \frac{\rho}{r + \rho}, \qquad (7)$$

weil im Voltameter ein Spannungsabfall stattfindet; da man aber den Voltameterstrom i kennt (man nimmt auch die i-Kurve mit dem Oscillographen auf), so hat man in der Gleichung (2)

$$e = i \cdot r + e_p = i \cdot r + YZ \frac{r + \rho}{\rho} \qquad (8)$$

nur die eine Unbekannte r, die sich als

$$r = \frac{e - YZ}{i + \frac{YZ}{\rho}} \qquad (9)$$

berechnet. Mit Hilfe der Gleichung (7) oder (8) findet man dann auch e_p.

Eine Unannehmlichkeit bietet der grosse Stromverbrauch der Oscillographen (etwa 0,1 Amp.); will man daher mit kleinen Stromdichten arbeiten, so muss man grosse Elektrodenflächen nehmen, um den Voltameterstrom gegen den Oscillographenstrom gross zu machen. In der Gleichung (7) soll r womöglich gegenüber ρ die Bedeutung einer Korrekturgrösse haben. Einige Schwierigkeiten dürfte der Unterbrecher bieten, der den Strom momentan und vollständig unterbrechen muss; sie werden aber wohl zu überwinden sein.

Der Verfasser kann hier leider nur einen Vorschlag, aber kein erprobtes Messverfahren darbieten, da ihm Gelegenheit und Mittel zur Durchführung der Versuche fehlen, deren die Idee mit Rücksicht auf das am Eingange erwähnte Problem, auf die Bedeutung der Wechselstromelektrolyse für die Elektrochemie [1]), der Gleichrichter und Flüssigkeitskondensatoren für die Elektrotechnik, wohl wert erscheint.

(Eingegangen: 21. Juni.)

1) Vergl. H. Danneel, Elektrotechn. Zeitschr. 1906, 221.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 169728, Kl. 12i. Patentiert vom 25. 12. 00 ab, ausgegeben am 21. 4. 06. Verfahren zur Darstellung von **Schwefelsäureanhydrid** nach dem Kontaktverfahren. Bei jeder chemischen Reaktion (endotherm oder exotherm) sind Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht von der Versuchstemperatur abhängig oder, mit anderen Worten, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen gehört zu jeder Temperatur eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und ein bestimmtes Gleichgewicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst ausnahmslos mit steigender Temperatur, und das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur, wie die

Thermodynamik lehrt und zahlreiche Experimente bestätigt haben, in dem Sinne, dass die Produkte sich vermehren, welche unter Wärmeaufnahme entstehen. Von der Anwendung dieser Tatsache hat man, meist unbewusst, in der chemischen Technik, namentlich in der organischen, seit langem Gebrauch gemacht. Auch die anorganische Grossindustrie wendet in neuerer Zeit diesem Gebiete der physikalischen Chemie eine immer grössere Aufmerksamkeit zu. Namentlich ist dies der Fall bei der Schwefelsäureanhydriddarstellung nach dem Kontaktverfahren. Während man früher in Bezug auf die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes in den Patentschriften und in der Fachliteratur gar keine Angaben fand oder man nur mit dem dehnbaren Begriff der Hellrotglut operierte, spricht das englische Patent 3166/1888 zum erstenmal klipp und klar den Gedanken aus, dass die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes „sorgfältig reguliert" werden muss, allerdings versäumt es der Erfinder, genaue Angaben in Bezug auf die Temperatur anzugeben und sagt nur „bei oder unter schwacher Rotglut". Diesen Gedanken der Temperaturregelung innerhalb des Kontaktes greifen die Patente Nr. 113932 und 119505 wieder auf und verwerten ihn zur technischen Darstellung des SO_3. Diese drei Patente verfolgen Herstellung und Erhaltung der für die möglichst vollständige Bildung von SO_3 günstigen Temperatur. Das zu erstrebende Ziel ist die möglichst grosse Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger grösstmöglicher Ausbeute an SO_3. Die Vereinigung der für ein technisch vollkommenes Arbeiten erforderlichen Momente: Grosse Reaktionsgeschwindigkeit und gleichzeitige grösstmögliche Ausbeute an SO_3, wird nach den bisherigen Arbeitsmethoden schwerlich zu erreichen sein. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit kann man zwar durch Temperatursteigerung beliebig erhöhen, dadurch verschiebt man aber gleichzeitig das Gleichgewicht zwischen SO_2, O und SO_3, wie schon oben gesagt, in dem Sinne, dass SO_3 in SO_2 und O zerfällt. Es ist ja bekannt, dass die Vereinigung von $SO_2 + O$ zu SO_3 nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen in technisch befriedigender Weise von statten geht. Während bei einer Temperatur von etwa 400° die Reaktion fast quantitativ ist, ändert sich der Gleichgewichtszustand zwischen SO_2, O und SO_3 mit steigender Temperatur zu Ungunsten der SO_3-Bildung, und man erhält bei etwa 500° nur etwa 85 bis 90% und bei etwa 530° etwa 75 bis 80% Ausbeute an SO_3 vom angewendeten SO_2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Gegenwart von fein verteiltem Platin als Katalysator bei etwa 500° ungefähr 20mal so gross, wie bei 400°, und bei noch höheren Temperaturen wird sie noch grösser. Eine Kontaktmasse also, die bei 400° C. in einer bestimmten Zeiteinheit 100 Teile SO_2 zu SO_3 zu katalysieren im stande ist, wandelt, den Erfahrungen der Erfinder gemäss, in derselben Zeit bei etwa 500° etwa 20mal 90 = 1800 Teile SO_2 zu SO_3 um, also ungefähr das 18fache; bei noch höheren Temperaturen gestalten sich die Verhältnisse noch günstiger. Hieraus folgt, dass die wirklich grossen Reaktionsgeschwindigkeiten, selbst bei Anwendung besonders guter Katalysatoren, wie es fein verteiltes Platin ist, erst bei den Temperaturen eintreten, bei denen die prozentuale Ausbeute an SO_3 schlecht zu werden beginnt, und dass eine Vereinigung der beiden erwähnten günstigen Momente nicht möglich ist, solange man, wie es bisher ausnahmslos der Fall war, den ganzen Kontaktraum auf gleicher Temperatur hält.

Man lässt nun gemäss vorliegender Erfindung den katalytischen Prozess innerhalb des Kontaktraumes sich zuerst bei hoher, dann bei niedriger Temperatur abspielen. In der ersten Reaktionszone hält man die Temperatur so hoch, dass infolge der hier hohen Reaktionsgeschwindigkeit ein grosser Teil des SO_2 zu SO_3 rascher oxydiert wird, als es dieselbe Platinmenge bei der für die prozentuale Ausbeute an sich günstigeren Temperatur von 400° bewirkt. Hierauf kühlt man die Reaktionsgase auf etwa gegen 400° ab und lässt sie mit dieser niederen Temperatur die zweite Kontaktzone durchstreichen, wo dann der Rest des SO_2 oxydiert wird; denn in Anbetracht der geringeren noch vorhandenen SO_2-Mengen genügt die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser niederen Temperatur. Nimmt man nun beispielsweise in der zweiten kälteren Kontaktzone die Hälfte derjenigen Platinmenge, welche bisher bei Benutzung von nur einer Kontaktzone angewendet wurde, so braucht man zur Erzielung der gleichen Gesamtausbeute an SO_3 für den ersten heissen Kontaktraum nur höchstens $^2/_{10}$ der im kälteren Kontaktraum befindlichen Katalysatormenge. Hierdurch erzielt man eine Ersparnis von 40% Platin. Folgende Daten erläutern das Vorstehende.

Anzahl Kubikmeter Röstgase, welche in der Minute durch den Kontaktraum gehen	Platingehalt der Kontaktmasse Prozent	In SO_3 umgewandelte Menge SO_2 Kilogramm pro Stunde 400°	500°
14	2	123	147
14	0,2	7	118
14	0,1	2,5	113

Speziell bei Kontaktmassen mit geringerem Platingehalt liefert eine Temperatursteigerung eine ganz überraschend höhere Ausbeute. Eine Kontaktmasse mit 0,1% *Pt*, welche bei 400° nur wenig SO_2 in SO_3 umsetzt, wirkt bei 500° ungefähr ebenso, wie eine Kontaktmasse bei 400°, welche die 20fache Menge an *Pt* enthält.

Beispiel: Man schaltet vor den einen Kontaktraum, welcher mit einem etwa zweiprozentigen Asbest gefüllt ist, einen zweiten, gleich grossen Kontaktraum, der dieselbe Menge Platinasbest enthält, letzteren aber von geringerem Gehalt an Platin (etwa 0,2%). Die Kontakträume sind in bekannter Weise konstruiert und enthalten die Kontaktmasse in etagenförmiger Anordnung. Die absolut vorhandenen Mengen an Kontaktsubstanz, bezw. an Platin richten sich jeweils nach der Grösse der Kontakträume. Zwischen den letzteren befindet sich eine Vorrichtung, welche eine Abkühlung der aus dem ersten Kontaktraum austretenden Gase gestattet, und zwar dies entweder indirekt durch Aussenkühlung mittels eines Rohrsystems oder durch Innenkühlung mittels direkter Vermischung der heissen Reaktionsgase mit kalten, den Reaktionsprozess nicht störenden Gasen. Man lässt die etwa 7% SO_2 enthaltenden Röstgase in den ersten mit dem 0,2prozentigen Asbest gefüllten Kontaktraum eintreten, z. B. bei einer Temperatur von 530°. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei dieser Temperatur eine so grosse, dass etwa 75% der SO_2 zu SO_3 oxydiert wird. Beim Uebergang aus dem ersten Kontaktraum in den zweiten werden die Reaktionsgase gekühlt und treten nunmehr mit der gleichen Geschwindigkeit bei einer Temperatur von 430 bis 400° in den zweiten Kontaktraum ein, wo dann beinahe der ganze Rest der SO_2 oxydiert wird. Ein zweiter technisch bequemer Weg ist der, dass man den Kontaktraum sehr lang auseinander zieht und die mit etwa 530° eintretenden Gase allmählich bis zu ihrem Austritt aus dem Kontaktraum auf etwa 430 bis 400° abkühlt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Kontakträume passieren, kann dabei eine erhöhte gegenüber den bisherigen Arbeitsweisen sein.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN
für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 28. Juni 1906:

12o. B. 36787. Verfahren zur Darstellung von Fetten, aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden. A. Béhal & M. Sommelet, Paris 29. 3. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 6. 1. 04 anerkannt.)

12o. B. 40342 Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen. A. Béhal & M. Sommelet, Paris. 29. 3. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 6. 1. 04 anerkannt.)

12q. F. 21081. Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28. 12. 05.

21h. G. 19250. Elektrischer Ofen mit mehreren, durch Zwischenelektroden dauernd hintereinander geschalteten Schmelzstellen. G. Gin, Paris. 4. 12. 03.

22a. F. 18094. Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren *o*-Oxymonoazofarbstoffen. L. Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 19. 10. 03.

22a. F. 21152. Verfahren zur Darstellung von *o*-Oxymonoazofarbstoffen; Zus. z. Anm. F. 20612. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13. 1. 06.

21b. E. 10472. Verfahren zur Auffrischung von mit Graphit oder anderem unlöslichen, leitenden Material versetzten wirksamen Massen alkalischer Sammler. Th. A. Edison, Llevellyn Park, V. St. A. 10. 12. 04.

Vom 2. Juli 1906:

40a. M. 27752. Verfahren zur Behandlung von Nickelerzen und anderem nickelhaltigen Gut mit Kohlenoxyd. The Mond Nickel Company Ltd., London. 28. 6. 05.

42l. L. 21415. Apparat zur Analyse von Gasgemischen durch Diffusion. L. Löwenstein, Aachen. 12. 8. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 2. Juli 1906:

12i. 174555. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge. A. Vogelsang, Dresden-A. 22. 5. 04.

12i. 174564. Elektrische Stromverteilungsanlage zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus Gasgemischen. Initiativ-Komitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten, Freiburg, Schweiz. 23. 7. 02.

12p. 174380. Verfahren zur Darstellung von Narceïn- und Homonarceïnderivaten. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 8. 2. 05.

12q. 174496. Verfahren zur Darstellung von Anetholoxyd und Isosafroloxyd. P. Höring, Berlin. 9. 6. 05.

12q. 174497. Verfahren zur Darstellung einer Di-*o*-phenetidindisulfosäure; Zus. z. Pat. 172106. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 31. 10. 05.

21c. 174637. Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstandskörper aus Siliciumkarbid, Borkarbid oder dergl. Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim. 21. 2. 04.

32a. 174509. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Quarzglashohlkörpern aus einem im Schmelzofen unmittelbar gewonnenen Cylinder. J. F. Bottomley, Wallsend-on-Tyne, u. A. Paget, North Cray, Engl. 1. 6. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrag vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 25. 8. 04 anerkannt.)

40c. 174476. Verfahren zur Gewinnung von Elementen, wie Silicium, Aluminium, deren Reduktionstemperatur der Verflüchtigungstemperatur nahe kommt. F. J. Tone, Niagara Falls, V. St. A. 8. 11. 03.

BÜCHERSCHAU.

Bericht der internationalen Analysenkommission an den VI. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906. Von Prof. Dr. **G. Lunge.** 421 S. Verlag von Zürcher & Furrer, Zürich.

Der Bericht enthält ausser den Statuten, der Einteilung in Unterkommissionen und einem einleitenden Bericht des Präsidenten Lunge als Hauptteil den Bericht der elf Unterkommissionen über den Stand der Fragen, die ihnen zur Bearbeitung aufgetragen sind, ausserdem eine Anzahl von Originalarbeiten einzelner Kommissionsmitglieder. Folgendes ist der Inhalt dieses hochwichtigen Berichtes:

I. Unterkommission. Chesneau: Etablissement de méthodes unitaires pour le dosage du *Pb*, *Cu*, *Ag*, *Sb* et *Zn*. — H. Nissenson und W. Kettembeil: Ueber Zinkbestimmung. — H. Nissenson: Wichtigkeit einheitlicher internationaler Bestimmungsmethoden. — A. Menozzi: Determinatione del Rame per via Elettrolitica. — H. Nissenson: Probiermethoden des Zentrallaboratoriums der A.-G. zu Stolberg (*Pb*-, *Ag*-Erze und *Au*-Bestimmungen.

II. Unterkommission. W. Fresenius: Gleichförmige Herstellung von Reagentien. — G. Lunge: Beiträge zur chemisch-technischen Analyse. — G. Lunge: Einstellung von Normalsäuren.

III. Unterkommission. Weinstein: Internationale Vorschläge über chemische Messgeräte. — H. W. Wiley: Adjustement and Legalisation of Balances and Weights for Chemical Purposes.

IV. Unterkommission. H. W. Wiley: Methods of Sampling Materials for Analyses.

V. Unterkommission. H. v. Jüptner: Grundsätze zur präzisen Angabe der Resultate von Brennstoffuntersuchungen.

VI. Unterkommission. A. C. Christomanos: Einheitliche Darstellung der Analysenergebnisse.

VII. Unterkommission. T. E. Thorpe: Estimation of Arsenic in Wallpapers Fabrics etc. — T. E. Thorpe: Electrolytic Methods. — P. Klason und J. Köhler: Bestimmung kleiner Mengen Arsensäure durch die jodometrische Methode. — J. Köhler: Bestimmung kleiner Mengen *As* in Handelswaren. — H. W. Wiley: Report of Estimation of Arsenic in Wallpapers, tissues etc.

VIII. Unterkommission. L. Lindel: Rapport sur les procédés de recherche et de dosage des Antiseptiques dans les aliments. — H. W. Wiley: Estimation of boracic acid, benzoic acid, salicylic acid and other substances used in preserving food.

IX. Unterkommission. G. Lunge: Bestimmung von S in Pyriten. — Lunge und Stierlin: Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen.

X. Unterkommission. L. de Koninck: Faut-il calculer le titre en manganèse d'une solution de permanganate de potasse, dont le titre en fer est connu, avec un autre coefficient que celui indiqué par la formule de réaction? — G. Chesneau: Dasselbe.

XI. Unterkommission. A. Menozzi: Méthodes d'analyse des matières tartriques. H. D.

Anleitung zum analytischen Arbeiten in Anlehnung an die von Prof. Dr. R. Finkener für den Laboratoriumsunterricht eingeführten Methoden zum Gebrauch im chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie zu Berlin herausgegeben von Prof. Dr. **A. Stavenhagen,** Privatdozent Dr. **H. Wölbling** und Privatdozent Dr. **H. Winter.** 89 S. Verlag von H. W. Müller, Berlin 1906. Preis 2 Mk.

Das Buch ist als Hilfsbuch für den ersten Praktikumsunterricht bestimmt und unterscheidet sich in seiner allgemeinen Anordnung nicht von ähnlichen Büchern, deren es bekanntlich eine ganze Reihe gibt. Zunächst werden die typischen Reaktionen der einzelnen Ionen mitgeteilt (ohne jede chemische Formel, was aus didaktischen Gründen zu billigen ist), darauf folgt eine kurze Anleitung zur qualitativen Prüfung mit der üblichen Tabelle, dann eine Reihe von Uebungsbeispielen für die quantitative Analyse und zum Schluss eine maassanalytische Anweisung. Vorteilhaft unterschieden von den meisten anderen ähnlichen Anleitungen ist diese dadurch, dass von vornherein die Ionentheorie in den Vordergrund gestellt wird. Die Elektrolyse ist sehr oft bei den quantitativen Proben herangezogen worden, merkwürdigerweise aber nicht bei der Silbermünze, deren Analyse auf elektrolytischem Wege doch ungleich bequemer ist als auf dem gewichtsanalytischen. Bronze lässt sich auch bequemer, wenigstens teilweise, elektrolytisch analysieren, da doch das SnO_2 bei seiner chemischen Fällung stets Cu und Pb mit sich reisst.

H. D.

Die Akkumulatoren, ihre Theorie, Herstellung, Behandlung und Verwendung, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Sammler. Von Dr. **W. Bermbach,** Köln. 173 S. mit 25 Fig. Verlag von O. Wiegand, Leipzig 1905. Preis 3 Mk.

Die Einteilung des Stoffes ergibt sich aus dem Titel. Im Gegensatz zu den meisten Akkumulatorenbüchern ist der praktische Teil gegen den theoretischen zurückgetreten, enthält aber nach Ansicht des Ref. gerade das, was jeder Elektrochemiker und Elektrotechniker vom Akkumulator wissen muss; wer die Akkumulatoren als Spezialfach wählen will, kommt ebenfalls zunächst damit aus; spezielle Kenntnisse über die Produktionseinzelheiten müssten aus grösseren Werken oder, was entschieden sicherer ist, allmählich aus der praktischen Tätigkeit gewonnen werden. Was den theoretischen Teil anlangt, so unterscheidet sich das vorliegende Buch ebenfalls wesentlich von den meisten anderen, und zwar zu seinem Vorteil, insofern, als die Theorie trotz des kleinen Raumes vollständig und in jeder Einzelheit sachgemäss dargestellt ist. Kein Gebiet unserer elektrochemischen Technik hat so das Schlagwort von der „grauen Theorie" ad absurdum geführt, kein Gebiet hat in so hohem Maasse aus der theoretischen Elektrochemie Nutzen gezogen, und schliesslich hat kein Gebiet sich dafür so dankbar erwiesen, als die Akkumulatorentechnik, letzteres nicht nur durch Anerkennung der Wichtigkeit theoretischer Forschung, sondern, was besonders hervorgehoben zu werden verdient, durch Gegenleistung, indem sie uns eine überaus wertvolle Bestätigung der von vielen so missachteten „theoretischen Spekulationen", der Dissociationstheorie, der Nernstschen Formel, der Helmholtzschen Gleichung u. s. w. lieferte. Deshalb ist es für ein Lehrbuch über Akkumulatoren wesentlich, dass die Theorie des Akkumulators exakt und gleichzeitig klar dargestellt wird. Das ist nun hier der Fall. Einige Kleinigkeiten sind einer Verbesserung bedürftig. S. 8: Die zweite Wasserdissociation in $H^{\cdot}$ und O'' ist nicht „wahrscheinlich", sondern sicher. S. 11: Dass bei 1,08 Volt O''-Ionen, bei 1,67 Volt OH'-Ionen entladen werden, ist ein vielverbreiteter Irrtum[1]); abgesehen davon, dass der Beweis nicht zu erbringen ist, so ist die Verschiedenheit der Abscheidungsspannung auch theoretisch unmöglich: denn beide stehen im Gleichgewicht mit $H^{\cdot}$, haben also dieselbe Abscheidungsspannung. S. 29: Die Auffassung des Verf. über die Ursache, dass nicht bei 1,5, sondern schon bei 1,1 Elektrolyse stattfindet, ist zum mindesten bestreitbar; die Sache ist doch auf anderer Stelle des Buches durch die Temperaturkoëffizienten der EMK erklärt. S. 31: Die Zahl 1,062 für die Gaskette ist falsch, sie lautet nach neuestem Kurs, soviel ich weiss, 1,23. H. D.

Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographieen. Heft 9: **Die tierischen Gifte.** Von **Edwin Stanton Faust,** Dr. phil. et med., Privatdozent der Pharmakologie in Strassburg. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1906. 248 Seiten. Preis geh. 6 Mk., geb. 6,80 Mk.

Die vielen Unglücksfälle, die durch Schlangenbiss jährlich vorkommen, machen das Thema dieser Broschüre zu einem wirtschaftlich und kulturell wichtigen, abgesehen von dem Interesse, das es wohl jedem Menschen (wegen seines natürlichen Sensationsbedürfnisses) und besonders dem Chemiker und Naturwissenschaftler (da doch die animalische Giftproduktion ein höchst merkwürdiger Vorgang ist) unwillkürlich einflösst. In der Einleitung bespricht Verf. allgemeine Fragen, wie Begriffsbestimmung, Unterscheidung zwischen „aktiv" und „passiv" giftigen Tieren, Historisches, physiologische Bedeutung des Giftes für die Tiere selbst, Verwendung der Gifte durch die Menschen. Dann werden, nach dem natürlichen System geordnet, die einzelnen giftigen Tiere besprochen, Vorkommen, Giftigkeit, Vergiftungsfälle, Menge und Natur des Giftstoffes u. s. w. Aktiv giftige Tiere gibt es wohl, abgesehen vom Schnabeltier, nur unter den Kriechtieren und den Insekten, während man passiv giftige Tiere, die also nur durch den Genuss oder durch Berührung mit Wunden oder den Schleimhäuten giftig wirken, unter allen Klassen findet; folgende sind einige, von denen man das meist nicht weiss: Mensch (nur, wenn man die Nieren mit isst, denn darin befindet sich das giftige Adrenalin), Maikäfer, Regenwurm (während der Brunstzeit), Seeigel, Salamander, Kröten, viele Fische u. s. w. — Dass in Indien 20000 Menschen dem Schlangenbiss zum Opfer fallen sollen (S. 11), ist eine oft wiederzufindende Angabe (für 1905 verkündeten die Zeitungen 34000), die aber trotz ihres offiziellen Charakters sicher um 90 % zu hoch ist (denn Kindesmorde, Verbrennung von Witwen, Steuerentziehung durch Todmeldung, alles das geht als „Schlangenbiss"). Dass die Kreuzotter in Norddeutschland stellenweise eine Landplage ist (S. 47), wird jeder Norddeutsche bestreiten; bei der Furchtsamkeit der Kreuzotter und der relativ geringen Giftigkeit ihres Bisses müsste sie dann in ungeheuren Massen vorkommen, und das ist nicht der

1) Den übrigens Ref. trotz besseren Wissens jüngst auch aus „alter, lieber Gewohnheit" begangen hat: Sammlung Göschen, Elektrochemie.

Fall; seit 20 Jahren ist überhaupt kein Todesfall durch Kreuzottern- oder Viperubiss in Deutschland vorgekommen. H. D.

Meyers grosses Konversations-Lexikon. Ein Nachschlagewerk des allgemeinen Wissens. Sechste, gänzlich neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Mit mehr als 148000 Artikeln und Verweisungen auf über 18240 Seiten Text mit mehr als 11000 Abbildungen, Karten und Plänen im Text und auf über 1400 Illustrationstafeln sowie 130 Textbeilagen. 20 Bände in Halbleder gebunden zu je 10 Mk., in Prachtband zu je 12 Mk. 13. Band: Lyrik bis Mitterwurzer. Verlag des Bibliographischen Institutes, Leipzig und Wien.

Der 13. Band enthält relativ wenige Artikel, die für die Besprechung in dieser Zeitschrift in Betracht kommen, z. B. Magnalium, Magnesium, Magnet und zugehöriges, Messen und Messapparate, Metall und Zugehöriges, Methylverbindungen, Mineral u. s. w. Sämtliche genannten Artikel sind durchaus sachgemäss. Nur bei dem Artikel Mineralwässer möchte Ref. einige Aenderungen vorschlagen: Es ist irreführend, wenn man sagt, dass man über die Form, in denen die Stoffe in der Lösung vorhanden sind, nicht orientiert sei. Die Lösung ist so verdünnt, dass die gelösten Salze fast vollkommen dissociiert sind; die früher für so wichtig gehaltene Frage nach dem Zustande der Salze ist heute gegenstandslos. Deshalb ist auch die grosse Tabelle über den Salzgehalt der verschiedenen Wässer (es sind die Analysen von fast 100 Wässern angegeben) vollkommen unmodern und irreführend, zudem unpraktisch, weil die Tabellen unnötig lang werden. Die Tabelle enthält z. B. Zahlenangaben für: $NaBr$, KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $LiCl$, $MgCl$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, NH_4HCO_3, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, $LiHCO_3$, $Mg(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$, $NaNO_3$, Na_2AsO_4, Na_3PO_4, Al_2O_3, SiO_2, also von zusammen 20 Stoffen, während die Angabe von Na, Br, K, Cl, NH_4, Li, Mg, SO_4, Ca, CO_3, NO_3, AsO_4, PO_4, Al und Si genügt und nicht irregeführt hätte. Auch folgende Bemerkung ist irreführend: „Durch die Spaltung in elektrische Atome (Ionen) erklärt sich vielleicht die unleugbar vorhandene, im Verhältnis zur Verdünnung auffallend grosse Reaktionsfähigkeit sowie der Umstand, dass manche natürliche Reaktionen offenbar (!) anders verlaufen, als das bei Anwendung konzentrierter Lösung im Laboratorium der Fall ist." Etwas eingehendere Behandlung der Radioaktivität wäre erwünscht gewesen. — Neben den oben aufgezählten chemischen und physikalischen Artikeln enthält der Band wiederum eine enorme Menge von Wissen aus anderen Gebieten. H. D.

Analyse des métaux par Electrolyse. Von **A. Hollard**, Docteur ès-sciences, und **L. Bertiaux**, essayeur du commerce. Verlag von H. Dunod & E. Pinat, Paris, 1906. 180 S., Preis brochiert 6 Frcs.; geh. 7 Frcs.

Hollard hat mit seinen Schülern seit längerer Zeit sorgfältige und systematische Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektroanalyse gemacht und ist sicher wie wenig andere in der Lage, die Brauchbarkeit der einzelnen Methoden aus eigener Erfahrung zu beurteilen. Die von ihm in vorliegendem Buch gegebenen Rezepte für die Analyse komplizierterer Mischungen oder Legierungen zeichnen sich dementsprechend durch Zuverlässigkeit und möglichst kleinen Zeitaufwand aus. Nach einer theoretischen Einleitung beschreibt das Buch zunächst die Fällung der einzelnen Metalle, dann die Analyse von Metallen und metallurgischen Produkten und gibt zum Schluss eine tabellarische Uebersicht über die erreichbare Genauigkeit, letztere den eigenen Versuchen der Verff. entstammend. — Eine merkwürdige Erscheinung ist, dass es wenige französische Bücher gibt, die den Namen Hittorf richtig schreiben. Auch Verff. schreiben Hittdorf. — Uebrigens ist die französische Schreibweise der Formeln (z. B. K^2SO^4 statt K_2SO_4) sehr unbequem für die Bezeichnung der Ionen; man findet in der Verff. Buch Formeln wie:

$\overline{\overline{\overline{FeCy^6}}}$, $\overline{\overline{(C^2O^4)^2Zn}}$, statt $FeCy_6''''$ und $Zn(C_2O_4)_2''$.

Dass man in Frankreich den Ionen zuliebe die Schreibweise H^2 aufgibt, ist fürs erste nicht zu erwarten. Vielleicht hilft man sich dadurch, dass man die Ionenzeichen so kräftig macht, dass sie nicht mit den Zahlen zu verwechseln sind. H. D.

Das Akkumulatorenproblem. Von Prof. Dr. **F. Streintz**-Graz. Aus der Sammlung elektrochemischer Vorträge. 9. Band, 6. Heft. 32 S. mit 6 Abbildungen. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 1906. Preis einzeln 1,20 Mk.

Den Hauptteil dieser sehr lesenswerten Schrift bildet eine kurze und klare Darstellung der Chemie, Elektrochemie und Thermodynamik des Bleiakkumulators, an deren Erforschung der Verfasser, wie man weiss, vielfach Anteil genommen hat. Dem entspricht, dass in jeder Hinsicht die Darstellung sachgemäss und richtig ist. Die letzten acht Seiten sind einer eingehenden Kritik des alkalischen Jungner-Edison-Akkumulators gewidmet und zeigen, dass dieser in wissenschaftlicher Hinsicht ein äusserst verdächtiges Element ist.

Wer sich also in aller Kürze über die maassgebenden Theorieen des Akkumulators unterrichten will, dem kann dieses Heft nur wärmstens empfohlen werden. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Prof. Dr. H. Jahn (physik. Chemie) wurde zum Geheimen Regierungsrat ernannt. — Prof. Dr. W. Nernst wurde zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Berlin ernannt. — In nahezu vollendetem 43. Lebensjahre ist der o. Prof. Dr. P. Drude (Physik) plötzlich aus dem Leben geschieden. Die Wissenschaft, die ihm für die Entwicklung der Elektronentheorie und viele wertvolle Förderung der theoretischen Optik dauernd ein ehrenvolles Andenken bewahren wird, und viele Freunde beklagen das vorzeitige Ende dieses ebenso hervorragenden wie beliebten Mannes. — (Technische Hochschule.) W. Hinrichsen habilitierte sich für allgemeine Chemie. — Als Nachfolger von Professor Weeren wurde Prof. Dr. Doeltz-Clausthal als Professor der Metallhüttenkunde berufen.

Leipzig. Als Nachfolger Ostwalds wurde Prof. Dr. Le Blanc-Karlsruhe berufen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 20. Juli 1906. Nr. 29. (S. 489—508.)

DER DISSOCIATIONSZUSTAND DER SALPETERSÄURE IN WASSER-ÄTHER-GEMISCHEN.

Von *Petru Bogdan*.

In einer frühern Abhandlung[1]) über den „Dissociationszustand der Salpetersäure" habe ich die Resultate von Untersuchungen an konzentrierten Lösungen gegeben und zugleich die Notwendigkeit anerkannt, die Studien auf verdünnte Lösungen auszudehnen. Die an diesen erhaltenen Resultate haben mir gezeigt, dass die Salpetersäure allem Anschein nach in Wasser-Aether-Gemischen ein ganz anderes Verhalten zeigt als in reinem Wasser.

Schüttelt man wässerige Lösung von HNO_3 mit Aether, so verteilt sich die Säure zwischen zwei Phasen, deren eine Wasser, die andere Aether im Ueberschuss hat. Sind die Lösungen bezüglich der Säure verdünnt, so besteht in beiden Phasen ein konstantes Verhältnis zwischen den Mengen von Aether und Wasser. Solche Lösungen von HNO_3 in diesen beiden gemischten Medien wurden der Untersuchung unterworfen, und es wird in dieser Arbeit nur von solchen die Rede sein; wir nennen zur Abkürzung die eine Phase die wässerige, die andere die ätherische Lösung.

In der erwähnten älteren Arbeit habe ich angenommen, dass die Salpetersäure bei den untersuchten Lösungen im Aether normal sei. Die neuen Bestimmungen an verdünnten Lösungen haben diese Annahme nicht bestätigt, und die Verteilungsresultate sind mit ihr nicht verträglich. Zwar ergab die Molargewichtsbestimmung der Säure in einer Lösung, die 63,4 g HNO_3 in 1000 g Aether enthielt, das normale Molargewicht, wir wissen aber nicht, ob diese Formel sich bei allen Konzentrationen erhält. Man kann diese Frage durch Molargewichtsbestimmungen in verschieden konzentrierten Lösungen beantworten. Ich habe solche Bestimmungen mit dem Beckmannschen Siedeapparate ausgeführt und gebe die Resultate in der folgenden Tabelle; dabei bedeutet c Mol HNO_3 pro 1000 g Aether, Δt die beobachteten Siedeerhöhungen über den Siedepunkt des mit Wasser gesättigten Aethers, $\frac{\Delta t}{c}$ ist demnach die molare Erhöhung.

In allen diesen Bestimmungen tauchte das Reservoir des Beckmann-Thermometers in die Flüssigkeit.

Hätte die Salpetersäure in diesen Konzentrationen ihr normales Molargewicht HNO_3, so

c	Δt in Grad	$\frac{\Delta t}{c}$ in Grad
1,036	2,09	2,02
1,000	1,95	1,95
0,8143	1,55	1,90
0,6807	1,25	1,82
0,6176	1,07	1,73
0,5562	1,01	1,82
0,4611	0,945	2,05
0,156	0,35	2,25
0,04783	0,12	2,51

müsste die molare Elevation konstant, und zwar gleich 2,1 sein. Dies ist nicht der Fall, vielmehr weist sie ein Minimum auf. Man kann aus den Zahlen vorläufig nichts Bestimmtes über die Formel der Säure in Aether schliessen, da die Lösung auch Wasser enthält, doch sind die Erhöhungen, wie die Tabelle zeigt, wohl hauptsächlich der Säure zuzuschreiben, weil sie mit deren Konzentration ansteigen, und ferner weist der Umstand, dass in den höheren Verdünnungen $\frac{\Delta t}{c}$ grösser ist als 2,1, auf Dissociation der Säure in diesen Lösungen hin.

Für diesen Schluss sprechen auch die Bestimmungen der Leitfähigkeit der Säure in ätherischer Lösung. Ich führe hier drei solche Werte an, die für 25° gelten.

$1000\,\eta$	$\lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
0,1277	0,0114
0,362	0,0790
0,742	0,491

In der verdünntesten dieser drei Lösungen besteht noch merkliche Leitfähigkeit, mithin ist die Säure als dissociiert anzunehmen; aber diese Dissociation muss sehr schwach sein, weil die Widerstände sehr gross sind. Dieser Umstand hat mich veranlasst, auf Bestimmungen an noch höher verdünnten Lösungen zu verzichten. Man sieht aus den Zahlen, dass die Aequivalentleitfähigkeit der Salpetersäure in ätherischen Lösungen mit der Konzentration zunimmt, eine Beobachtung, die in anderen Fällen schon mehrfach, so von Walden, Steele, Mc Intosh und Archibald, Dutoit u. A. gemacht worden ist. Hier findet sie ihre Erklärung vielleicht in dem Umstande, dass die Säure die Löslichkeit des Wassers im Aether erhöht, denn es ist

1) Z. f. Elektroch. 11, 824 (1905).

möglich, dass in stark wasserhaltigem Aether sowohl Ionenbeweglichkeit wie Dissociationsgrad der Salpetersäure gegenüber weniger wasserhaltigem erhöht sind. Eben aus diesem Grunde sind gegenwärtig nur dann Berechnungen durchführbar, wenn man dafür gesorgt hat, dass die beiden Medien konstante Zusammensetzung haben. Dies ist der Fall, wenn die Säure sehr verdünnt ist, dann hat ihre Konzentration keinen merklichen Einfluss auf die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Aether.

Die Untersuchung solcher verdünnter Lösungen erstreckte sich einerseits auf die Verteilung der Säure zwischen jenen beiden Medien und die titrimetrische Ermittlung der korrespondierenden Konzentrationen, anderseits auf die Messung der Aequivalentleitfähigkeit der wässerigen (mit Aether gesättigten) Phase. Alle Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt.

a) Verteilungsversuche.

Die folgende Tabelle gibt die Verteilungsresultate an, die Konzentrationen sind in Mol pro Liter zu verstehen.

Mol HNO_3 in der wässerigen Phase	Mol HNO_3 in der ätherischen Phase
0,090 05	0,001 810
0,047 49	0,000 641
0,027 60	0,000 290
0,024 62	0,000 249

Die Lösungen wurden mit *NaOH* titriert; die Analysen der wässerigen Phasen stimmten innerhalb 0,2 % überein. Die ätherischen Lösungen werden mit etwa $^1/_{100}$ n. *NaOH*-Lösung folgendermaassen titriert: man nahm mit einer Pipette ein bestimmtes Volum der zu untersuchenden Lösung und fügte diesem Volum eine bekannte Menge von neutralisiertem Alkohol hinzu; in diesem Gemische konnte man durch $^1/_{100}$ n. *NaOH* und Phenolphtaleïn die Säuremenge ermitteln. Der hinzugefügte Alkohol sollte die Emulsion des Aethers verhindern; ohne Alkohol ist der Farbenumschlag wegen der Emulsion des Aethers unsicher. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stimmten innerhalb 3 % für die drei ersten Bestimmungen und 5 % für die letzte Zahl überein.

b) Die Leitfähigkeiten der wässerigen (mit Aether gesättigten) Lösungen von Salpetersäure.

Die Resultate der Bestimmungen dieser Leitfähigkeiten sind in der folgenden Tabelle zu finden. Die Zahlen beziehen sich auf 25° und wurden nach der Methode von Kohlrausch mittels eines Ostwaldschen Thermostaten, Arrheniusschen und Kohlrauschschen Gefässes mit Thermometer und eines 1 m langen Brückendrahtes erhalten. Die Stelle des Minimums konnte auf 1 mm genau festgestellt werden.

Nr.	1000 η Einzelne Versuche	1000 η Mittel	Das spezifische Leitvermögen $\varkappa$ (unkorrig.)	$\lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ K unkorrig. Einzelne Versuche	$\lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ K unkorrig. Mittel	$\lambda' = \frac{\varkappa'}{\eta}$ K' = K korrig.
1	0,106	0,109	0,033 97	320,5	320,4	320,4
	0,112		0,035 87	320,3		
2	0,078 57	0,078 42	0,025 66	326,6	326,6	326,6
	0,078 27		0,025 56	326,6		
3	0,054 52	0,054 28	0,018 07	331,5	331,6	331,6
	0,054 02		0,017 91	331,7		
4	0,027 56	0,027 56	0,009 304	337,6	337,5	337,5
	0,027 56		0,009 299	337,4		
5	0,012 89	0,013 02	0,004 416	342,6	342,8	342,0
	0,013 15		0,004 510	343,0		
6	0,006 875	0,006 731	0,002 360	343,2	343,9	342,3
	0,006 574		0,002 358	343,5		342,6
	0,006 715		0,002 308	343,7		342,8
	0,006 745		0,002 327	345,0		344,1
	0,006 745		0,002 322	344,3		343,4
7	0,002 670	0,002 435	0,000 9227	345,6	344,1	343,2
	0 002 696		0,000 9227	342,3		340,0
	0,002 690		0,000 9304	345,9		343,5
	0,002 710		0,000 9304	343,3		341,0
	0,002 690		0,000 9265	344,4		342,0
	0,002 124		0,000 7255	341,6		339,2
	0,002 124		0,000 7284	343,0		340,6
	0,002 105		0,000 7254	344,6		342,2
	0,002 105		0,000 7284	346,1		343,7
8	0,001 022	0,001 037	0,000 3562	349,3	344,2	343,4
	0,001 030		0,000 3562	345,8		339,9
	0,001 030		0,000 3548	344,5		338,6
	0,001 040		0,000 3550	341,4		335,5
	0,001 050		0,000 3570	340,0		334,1

Die Bestimmungen unter Nr. 1 und 2 wurden mit einem Gefässe von der Kapazität 2,6815 ausgeführt, bei den andern betrug die Kapazität 0,1392. Das spezifische Leitvermögen des Wassers betrug $6 \cdot 10^{-6}$ bei 25°, die Werte λ' sind nach Abzug dieser Zahl aus $\varkappa$ berechnet, λ direkt ohne diese Korrektur. Die Korrektion wird hier wie in allen Fällen von Säurelösungen, in denen die Wasserleitfähigkeit hauptsächlich durch CO_2 verursucht ist, am besten weggelassen, weil die Dissociation der Kohlensäure durch die $H^{\cdot}$-Ionen der Salpetersäure selbst bei hoher Verdünnung praktisch völlig zum Verschwinden gebracht werden muss. Für die Lösungen 7 und 8 fällt λ' kleiner aus als 344, der Mittelwert für Nr. 6, weil zur Berechnung von λ' der volle Betrag $6 \cdot 10^{-6}$ abgezogen worden ist. Für λ ist der Grenzwert schon bei Nr. 6, also bei 0,006731 n., erreicht, von hier ab ist λ praktisch konstant und nahe 344. Wir setzen daher $\lambda_\infty = 344$.

Die Tabelle gestattet ferner ein Urteil über die Genauigkeit der Resultate. Bei Nr. 1 bis 6 liessen sich die Leitfähigkeiten ohne jede Schwierigkeit messen, bei 7 und 8 musste ich der mangelhaften Uebereinstimmung wegen mehrere Messungen vornehmen; man sieht, dass bei den Lösungen 7 die grösste Abweichung der Werte von λ (zwischen 341,6 und 346,1) vom Mittel etwa 1 % beträgt; für die Lösungen 8 steigt diese grösste Abweichung auf etwa 1,5 %, zwischen 340,0 und 349,3. Diese Schwankung der Werte von λ um 344 ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die Analysen solcher verdünnter Lösungen nicht mit der erwünschten Genauigkeit vorgenommen werden konnten. Jede Lösung wurde aus wässerigen Lösungen von HNO_3 durch Schütteln mit Aether bereitet und jede Lösung wurde analysiert. Für die Lösungen 1 bis 6 stimmten die Analysen innerhalb 0,2 % überein; jede Zahl ist das Mittel von zwei Werten, so z B. 0,106 von Nr. 1 ist das Resultat zweier auf 0,1 % übereinstimmenden Zahlen. Bei der Titration der Lösungen 6, 7 und 8 wurde $^1/_{100}$ n. $NaOH$-Lösung verwendet; es wurden immer 50 ccm der Lösung der Analyse unterworfen; zur Neutralisierung wurden ungefähr 15 ccm $^1/_{100}$ n. Natronlauge für die Lösungen 6, 10 ccm für 7 und 5 ccm für 8 verbraucht; man sieht, dass für die Lösungen 8 ein Fehler von einem oder zwei Tropfen Titrierflüssigkeit die Unsicherheit der Bestimmungen bis auf 1 % erhöhen konnte; die Analysen für die Lösungen 7 und 8 stimmten unter 0,5 % überein, während man für 6 den Fehler bis auf 0,2 % herabsetzen konnte.

Mit dem Werte $\lambda_\infty = 344$ können wir nunmehr untersuchen, ob das Ostwaldsche Gesetz in unseren wässerigen Lösungen gültig ist.

In der nächsten Tabelle sind die Werte von $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ für die daneben stehenden Konzentrationen, sowie die Ausdrücke

$$\frac{1}{v}\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2 m}{1-\alpha}$$

gegeben; hier ist $1000\,\eta = \frac{1}{v} = m$ die Konzentration in Mol pro Liter.

$1000\,\eta = m = \frac{1}{v}$	λ	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\frac{\alpha^2 m}{1-\alpha}$
0,109	320,4	0,931	1,38
0,078 42	326,6	0,949	1,40
0,054 28	331,6	0,964	1,40
0,027 56	337,5	0,981	1,4
		Mittel	1,39

Die Konstanz des Ausdrucks $\frac{\alpha^2 m}{1-\alpha}$ zeigt, dass das Ostwaldsche Gesetz für die hier verzeichneten verdünnten Lösungen von HNO_3 in mit Aether gesättigtem Wasser gültig ist.

c) Der Dissociationszustand der Salpetersäure in dem mit Wasser gesättigten Aether.

Mit dem Werte 1,39 der Dissociationsisothermen können wir jetzt zur Betrachtung der ätherischen Lösungen übergehen. Die Verteilung der HNO_3 zwischen den wässerigen und ätherischen Phasen wurde schon angegeben; man kann zuerst mit Hilfe der Formel

$$\frac{\alpha^2 m}{1-\alpha} = 1,39$$

die Konzentration der dissociierten sowie der nichtdissociierten Teile der Salpetersäure in den gegebenen Gesamtkonzentrationen der wässerigen Lösungen berechnen. Diese Rechnung führt zu den Zahlen der folgenden Tabelle.

Nr.	$1000\,\eta = m$	α	αm	$(1-\alpha)m = c$	Z	$\frac{Z}{c}$
1	0,090 05	0,942	0,084 85	0,005 20	0,001 810	0,35
2	0,047 49	0,969	0,046 00	0,001 49	0,000 641	0,43
3	0,027 60	0,982	0,027 10	0,000 50	0,000 290	0,58
4	0,024 62	0,983	0,024 20	0,000 42	0,000 249	0,60

In dieser Tabelle bedeuten m und Z die Gesamtkonzentrationen im Liter wässeriger und ätherischer Lösungen, so wie sie bei den Verteilungsversuchen erhalten wurden. Beide Reihen der Lösungen sind verdünnt. Wenn die HNO_3 in Aether undissociiert wäre, so müsste $\frac{Z}{c}$ konstant sein, weil dieses Verhältnis den Verteilungskoëffizienten für den nichtdissociierten Stoff darstellen würde. Die Kolonne $\frac{Z}{c}$ zeigt, dass dies nicht der Fall ist; es ist also nicht anzunehmen, dass die Salpetersäure in den ätherischen Lösungen ihre Formel HNO_3 unverändert behält. Die Annahme einer Dissociation der HNO_3 in Aether findet in dem schon erwähnten Umstande Berechtigung, dass die ätherischen Lösungen von HNO_3 den elektrischen Strom leiten, sowie in den ebullioskopischen Resultaten; diese Resultate wurden oben besprochen. Wenn wir aber eine solche Dissociation annehmen, so müssen wir untersuchen, ob das Ostwaldsche Gesetz auch für die ätherischen Lösungen gilt. Eine direkte Prüfung dieser Frage ist aus dem Grunde unmöglich, weil wir das Teilungsverhältnis $\frac{Z'}{c}$ der undissociierten Säure für Aether und Wasser nicht kennen; wohl aber können wir die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes auch bei den ätherischen Lösungen auf einem Umwege beweisen; wenn wir nämlich diese

Gültigkeit annehmen, so müssen wir

$$\frac{(C_1 - c_1)^2}{c_1} = \frac{(C_2 - c_2)^2}{c_2}$$

für die ätherischen Lösungen haben; $C_1\, C_2$ sind zwei verschiedene Konzentrationen der HNO_3 in Aether, $c_1\, c_2$ sind nicht dissociierte Anteile. Wir können schreiben

$$\frac{C_1 - c_1}{C_2 - c_2} = \sqrt{\frac{c_1}{c_2}}. \qquad (3)$$

Es seien c_1' und c_2' die Konzentrationen der entsprechenden nicht dissociierten Anteile in Wasser; da die Lösungen verdünnt sind, ist der Teilungskoëffizient γ für den nichtdissociierten Stoff eine Konstante, und so haben wir

$$\frac{c_1}{c_1'} = \frac{c_2}{c_2'} = \gamma.$$

Aus (3) bekommen wir

$$\frac{C_1 - \gamma c_1'}{C_2 - \gamma c_2'} = \sqrt{\frac{c_1'}{c_2'}}$$

und ferner

$$\gamma = \frac{C_1 - C_2\sqrt{\frac{c_1'}{c_2'}}}{c_1' - c_2'\sqrt{\frac{c_1'}{c_2'}}}.$$

Da wir C_1, C_2, c_1', c_2' kennen, so können wir γ aus zwei verschiedenen Konzentrationen berechnen. Wenn das Ostwaldsche Gesetz bei diesen Lösungen anwendbar ist, so muss sich durch Kombination zweier Konzentrationen dasselbe γ ergeben; umgekehrt werden wir aus der Konstanz der Werte γ auf die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes schliessen. Die Werte C_1 und C_2 finden sich in der Kolonne Z der vorigen Tabelle, die entsprechenden Werte von c_1' und c_2' in der Kolonne $(1 - \alpha) m = c$. Wir erhalten aus

1 und 2	$\gamma_{1,2} = 0{,}253$
1 „ 3	$\gamma_{1,3} = 0{,}271$
1 „ 4	$\gamma_{1,4} = 0{,}251$
	Mittel $\gamma = 0{,}258$

Die Konstanz der Werte γ ist auffällig; somit haben wir einen Beweis für die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes bei den ätherischen Lösungen von HNO_3 in den untersuchten Konzentrationen.

Wir können nunmehr zur Berechnung der Dissociationskonstante der HNO_3 in den ätherischen Lösungen übergehen; mit dem Werte $\gamma = 0{,}258$ erhält man folgende Konzentrationen des nichtdissociierten Anteils der HNO_3 in Aether.

Wenn wir für HNO_3 in wassergesättigtem Aether die Dissociationskonstante 0,000166 annehmen, so können wir mit der Formel

$$\frac{\alpha^2 m}{1 - \alpha} = 0{,}000\,166$$

C = Gesamtkonzentration im Liter Aether	c = nichtdissociierter Anteil	$C - c$ dissociierter Anteil	$\frac{(C-c)^2}{c} \times 10^4$
0,001 810	0,001 342	0,000 648	1,63
0,000 641	0,000 394	0,000 247	1,55
0,000 290	0,000 129	0,000 161	2,01
0,000 249	0,000 118	0,000 131	1,44
			Mittel 1,66

die Werte von α für jedes m berechnen. Man kann nun die Frage stellen, was in den konzentrierten wässerigen Lösungen geschieht. Die früheren in der Zeitschrift für Elektrochemie publizierten Zahlen geben die Verteilung von HNO_3 zwischen Wasser und Aether an. Wir finden dort zum Beispiel:

Mol in Wasser	Mol in Aether
0,1392	0,00278
0,2644	0,00894

Mit Hilfe der Formel

$$\frac{\alpha^2 m}{1 - \alpha} = 0{,}000\,166$$

berechnet man in Aether

Gesamtkonzentration	Nichtdissociiert
0,00278	0,00218
0,00894	0,00780

und wenn wir $\gamma = 0{,}26$ annehmen, haben wir die entsprechenden Mengen in Wasser

Gesamtkonzentration	Dissociiert	$\frac{(C-c)^2}{c}$
0,1392	0,1305	1,95
0,2644	0,2332	2,14

Man findet, dass $\frac{(C-c)^2}{c}$ in konzentrierteren wässerigen Lösungen mit der Konzentration steigt; für diese Lösungen gilt dann das Ostwaldsche Gesetz nicht mehr allein unter der Annahme, dass HNO_3 in Aether dissociiert sei. Es ist zwecklos, diese Frage an den konzentrierteren Lösungen weiter zu verfolgen; wir haben keinen Beweis dafür, dass das Teilungsverhältnis der undissociierten Säure $\frac{Z}{c}$ denselben Wert 0,26 wie in verdünnten Lösungen behält; im Gegenteil, es ist sehr wahrscheinlich, dass sein Wert mit der wachsenden Konzentration der freien Ionen in den wässerigen Lösungen immer steigt, weil diese Ionen den Partialdruck der undissociierten Säure erhöhen, also auch $\frac{Z}{c}$. Diese Vermutung findet ihre Bestätigung in den schon veröffentlichten Zahlen[1]) über die konzentrierteren Lösungen; unter der Annahme, dass HNO_3 in Aether undissociiert sei, haben wir dort $\frac{Z}{c} = 0{,}5$ gefunden und

1) Z. f. Elektroch. **11**, 824 (1905).

$\frac{(C-c)^2}{c}$ ungefähr 3. Die Annahme elektrolytischer Dissociation der Säure im Aether wird hieran nicht viel ändern, weil die Dissociation sehr gering ist.

Da bei den höher konzentrierten Lösungen die hier befolgte Betrachtungsweise versagen muss, weil die schon erwähnte Veränderlichkeit der Zusammensetzung der Medien sowohl Leitfähigkeit wie Verteilung derart beeinflusst, dass man aus beiden nichts mehr schliessen kann, so habe ich auf eine Untersuchung der Leitfähigkeit solcher Lösungen verzichtet.

d) Schlüsse.

1. Das Ostwaldsche Gesetz gilt für verdünnte Lösungen von HNO_3 in äthergesättigtem Wasser, wenn man die Berechnung auf die aus Leitfähigkeiten ermittelten Dissociationsgrade begründet.

2. Der Aethergehalt der Lösung beeinflusst die Dissociationsgrade der Salpetersäure kaum merklich, wie folgende Tabelle zeigt.

$1000\,\eta$	α bei 25° in Wasser-Aether $\lambda_\infty = 344$	α bei 18° in Wasser $\lambda_\infty = 375$
0,1	0,936	0,933
0,05	0,966	0,952

Da aber die Leitfähigkeit gegen rein wässerige Lösung stark herabgemindert wird, so folgt, dass der Aether die Beweglichkeit der Ionen verkleinert. Dies steht qualitativ mit Arrhenius' Ergebnis[1]) in Uebereinstimmung, dass Aether die Leitfähigkeit von HNO_3 nach

$$\lambda = \lambda_0\,(1 - 0{,}0083\,x)^2$$

erniedrigt, wo x die Anzahl Volumprozente Aether bedeutet. Nun löst sich Aether bei 25° so, dass ungefähr $x = 6{,}4$, es sollte also der Grenzwert gegen den in reinem Wasser das Verhältnis 0,895 zeigen, unabhängig von der

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 487 (1892).

Verdünnung. Wir finden dagegen mit Hilfe der vorhandenen Daten[1]) für 25°.

$1000\,\eta$	λ_0 in Wasser	λ in Aether-Wasser	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
0,109	389	320,4	0,825
0,078 42	392	326,6	0,835
0,054 28	396	331,6	0,838
0,027 56	403	337,5	0,836
0	410[2])	344	0,840

Damit besteht qualitativ Uebereinstimmung mit Arrhenius' Befund; quantitativ dagegen merkliche Differenz. Wollte man den Faktor 0,083 als richtig annehmen, so müsste x statt 6,4 gleich 10 sein. Dieser Widerspruch bleibt noch aufzuklären.

Jedenfalls musste die Beweglichkeit in ätherischen Lösungen sehr gering sein, was den Tatsachen entspricht. Das Wasser dagegen, das man dem Aether hinzufügt, muss die Beweglichkeiten der Ionen erhöhen; dies findet in den ätherischen Lösungen auch statt.

3. Die hier mitgeteilten Resultate verlangen eine Präzisions-Neubestimmung der Leitfähigkeit von HNO_3 in reinem Wasser; diese ist in Aussicht genommen.

Zum Schluss benutze ich die Gelegenheit, Herrn Professor Luther sowie Herrn Dr. K. Drucker in Leipzig für das rege Interesse, das sie dieser Arbeit entgegengebracht haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ausserdem bin ich Herrn Professor Stravolca in Jassy sehr verbunden für die mir erwiesene Freundlichkeit, indem er mir sein Laboratorium mit grösster Bereitwilligkeit zur Verfügung stellte und die Benutzung der Apparate gestattete.

Jassy, Laboratorium für Akustik und Optik.

(Eingegangen: 28. Juni.)

1) Nach Angaben von Kohlrausch und Holborn.
2) $\lambda_\infty = 339 + 71$.

XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 21. bis 24. Mai in Dresden.

GESCHÄFTLICHE VERHANDLUNGEN.

Montag, den 21. Mai, vormittags 9 Uhr, Sitzung in der Aula der Technischen Hochschule.

I. Ansprachen.

Vorsitzender Geheimrat **Nernst**-Berlin: Königl. Hoheit! Hochverehrte Anwesende! Als derzeitiger Präsident der Bunsen-Gesellschaft habe ich die hohe Ehre, die XIII. Hauptversammlung zu eröffnen, und es liegt mir zunächst die ehrenvolle Pflicht ob, Ew. Königl. Hoheit (sich zu Sr. Königl. Hoheit dem Prinzen Johann Georg von Sachsen wendend) den Dank auszusprechen dafür, dass Ew. Königl. Hoheit in Vertretung Sr. Majestät des Königs von Sachsen heute hier in unserer Mitte erschienen sind. Wir dürfen darin einen neuen Ausdruck des hohen Interesses für die von

uns verfolgten Ziele erblicken, welches Ew. Königl. Hoheit und das ganze Königliche Haus von jeher der Chemie erwiesen haben. Wir brauchen ja nur an die nahe Universität Leipzig, an die Technische Hochschule in Dresden, an die Bergakademie in Freiberg in Sachsen zu denken, um die Erinnerung an die zahlreichen Grosstaten auf dem Gebiete der Chemie in uns wachzurufen, Taten, die, wenn auch längst der Geschichte angehörig, doch noch mit unverminderter Lebenskraft weiter wirken und auch die gegenwärtig arbeitende Generation zu neuer Schaffensarbeit anspornen.

Ich wage die Bitte an Ew. Königl. Hoheit, Sr. Majestät dem König von Sachsen unseren alleruntertänigsten Dank für das hiermit erwiesene Wohlwollen und für die uns gewährte Gastfreundschaft zum Ausdruck bringen zu wollen.

Wenn Ew. Königl. Hoheit gestatten, wende ich mich nunmehr an die anwesenden Vertreter der Königl. Sächsischen Staatsregierung, und da habe ich zunächst die hohe Ehre, Se. Exzellenz den Herrn Kultusminister von Schlieben hier begrüssen zu dürfen. Durch die Mitteilungen des Ortsausschusses ist uns bekannt geworden, wie gross das Interesse Sr. Exzellenz für das Zustandekommen dieser Tagung gewesen ist, und wir dürfen Ew. Exzellenz noch ganz besonderen Dank dafür aussprechen, dass Sie heute hier erschienen sind, weil doch Ew. Exzellenz soeben erst das hohe und hochverantwortungsvolle Amt angetreten haben.

In Begleitung Ew. Exzellenz darf ich begrüssen die Herren Ministerialdirektor Waentig und Geh. Regierungsrat Schmalz. Herr Ministerialdirektor Waentig hat die grosse Güte gehabt, den Ehrenvorsitz des Ortsausschusses der diesjährigen Hauptversammlung zu übernehmen. Sein ganz besonderes Interesse hat der Herr Ministerialdirektor dadurch bekundet, dass er das grosse Opfer gebracht hat, eine wichtige, dringliche Reise einige Tage aufzuschieben, um heute in unserer Mitte weilen zu können.

Das Interesse, welches Herr Ministerialdirektor Waentig stets für die von unserer Gesellschaft verfolgten Ziele gehabt hat, geht ja schlagend aus dem Umstande hervor, dass in der allerneuesten Zeit an den Hochschulen dieses Landes eine Reihe von Einrichtungen auf dem Gebiete der Physik und Chemie getroffen sind, auf welche das ganze übrige Deutschland mit Hochachtung und Bewunderung hinblickt.

In Vertretung Sr. Exzellenz des Herrn Kriegsministers habe ich die hohe Ehre, Herrn Generalmajor Löblich hier willkommen zu heissen, und von sonstigen Mitgliedern der Regierung darf ich noch begrüssen Herrn Kreishauptmann Rumpelt und Herrn Ministerialdirektor Roscher, sowie den Präsidenten des Landesmedizinalkollegiums, Herrn Geheimrat Dr. Buschbeck.

In Vertretung des Gemeinwesens, in dessen Gebiet wir unsere Tagung abhalten, hat Herr Bürgermeister Leupold uns sein Interesse lebhaft bekundet.

Es liegt ja in der Natur der Sache, dass in einer Stadt wie Dresden, deren Klang von jeher in dem Ohre eines Deutschen die Vorstellung von etwas Hohem und Vornehmen erweckt und den Gedanken auslöst an ein durch die Kunst in besonderem Maasse verschöntes Dasein seiner Bewohner, Kongresse relativ häufig stattfinden, und so hat das Gemeinwesen dieser Stadt ja schon ganze Reihen von Kongressen hier tagen sehen, welche Meteoritenschwärmen gleich in grossen Scharen plötzlich erscheinen und ebenso rasch nach einigen Tagen wieder verschwanden. Es haben hier getagt Vereine, welche hier ihre Sangeskünste zum besten gaben, welche auf dem Strome ihre Ruderkunst zeigten und welche sich zu ähnlichen Zwecken hier versammelten.

Ich fürchte beinahe, wenn man unsere reich besetzte Tagesordnung mit den mehr als 30 Vorträgen ansieht, dass dann der Herr Bürgermeister von uns den Eindruck gewonnen haben wird, dass wir uns hier versammelt haben, um Zungengymnastik zu treiben. (Heiterkeit.) Nun, ich kann wohl versichern, dass wir die akademische Freiheit in unserer Mitte hoch halten, und dass daher einerseits keineswegs alle Vorlesungen, die hier angekündigt worden sind, auch wirklich gehalten werden (Heiterkeit), und dass noch viel weniger die Vorlesungen, die gehalten werden, auch sämtlich gehört werden (Heiterkeit), und so werden denn unsere Mitglieder doch noch Zeit und Gelegenheit finden, die Schönheiten der Stadt Dresden auf sich wirken zu lassen, und ich erfülle hiermit die schöne Pflicht, dem Vorstande des hiesigen Gemeinwesens den herzlichen Dank der Gesellschaft für die uns gezeigte Sympathie zum Ausdruck zu bringen.

Ich habe ferner die hohe Ehre, von den Vertretern der Hochschulen dieses Landes in erster Linie Se. Magnifizenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Drude zu begrüssen, den wir zugleich bezeichnen können als den Hausherrn des stolzen Baues, der heute in so gastlicher Weise seine reich geschmückten Pforten unserer Tagung geöffnet hat, und ich habe ferner zu begrüssen in Vertretung der Bergakademie in Freiberg Herrn Oberbergrat Prof. Dr. Papperitz, als Vertreter der Forstakademie zu Tharandt Herrn Prof. Dr. Wislicenus und schliesslich als Vertreter der Tierärztlichen Hochschule Herrn Geheimrat Ellenberger.

Wie bekannt, sind die Mitglieder der Bunsen-Gesellschaft im ganzen Deutschen Reiche zerstreut, und so war es denn immer eine Ehrenpflicht dieser Gesellschaft, gleichzeitig möglichst Anlehnung zu suchen einerseits an die Institute verwandter Richtungen, welche von dem Deutschen Reiche begründet worden sind, und ferner an gleichstrebende Vereine im Reiche, und so habe ich denn die hohe Ehre, heute zunächst den Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hier zu begrüssen. Ich kann wohl versichern, hochverehrter Herr Kollege Warburg, dass wir bisher schon sehr häufig in unserem Kreise uns mit Ihren Arbeiten beschäftigt haben, so lebhaft, dass ich vermute, es haben Ihnen vielleicht schon bisweilen die Ohren geklungen, und um so freudiger begrüssen wir es daher heute, wenn wir zum ersten Male, solange unsere Gesellschaft besteht, das Vergnügen haben, den Präsidenten der Reichsanstalt in unserer Mitte zu sehen.

Ich begrüsse ferner den Vertreter des Kaiserl. Patentamtes Herrn Geheimrat Sachse, als Vertreter der Kaiserl. Normaleichungskommission Herrn Regierungsrat Domke, und dann darf ich daran erinnern, dass besonders auch das Kaiserl. Reichsgesundheitsamt in den letzten Jahren stets durch unser altes Mitglied, zu dem unsere Gesellschaft von jeher nahe Beziehungen gehabt hat, Geheimrat Professor Paul, vertreten war. Wie bekannt, ist Professor Paul inzwischen nach München übergesiedelt, und seine Berufsgeschäfte haben es diesmal nicht erlaubt, dass er an unserer Tagung teilnimmt. Aber der Nachfolger von Geheimrat Paul, Herr Geh. Regierungsrat Kerp, hat die Vertretung des Reichsgesundheitsamtes übernommen, und ich glaube, im Namen der Gesellschaft zu sprechen, wenn ich die Gelegenheit benutze, unserem verehrten Freunde Kerp einerseits den herzlichen Dank für die Vertretung auszudrücken, dann aber auch die besten Glückwünsche dafür hinzuzufügen, dass er der Nachfolger von Professor Paul geworden ist, und die Hoffnung daran zu knüpfen, dass die Beziehungen zwischen dem Nachfolger von Paul und unserer Gesellschaft eben so nahe und innige bleiben werden, wie es bisher der Fall gewesen ist.

Als Vertreter des Vereins Deutscher Chemiker habe ich das Vergnügen zu begrüssen Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Hempel, als Vertreter des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands Herrn Hofrat Dr. Kolbe und als Vertreter des Verbandes öffentlicher Chemiker Herrn Dr. Filsinger.

Kultusminister Exzellenz **von Schlieben:** Königl. Hoheit! Meine Herren! Se. Majestät der König hat mich beauftragt, die diesjährige Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie heute bei ihrer Tagung in Dresden zu begrüssen und allerhöchst sein lebhaftes Bedauern darüber auszusprechen, dass schon vorher festgelegte Reisebestimmungen allerhöchst seine Teilnahme an der heutigen Eröffnungsfeier unmöglich machen.

Se. Majestät der König und die Sächsische Staatsregierung haben die Beratungen und Arbeiten Ihrer Gesellschaft mit lebhaftem Interesse verfolgt und begrüssen es mit Dank nnd Freude, wenn Männer der Wissenschaft in rastlosem Eifer und mit zäher Beharrlichkeit daran arbeiten, der Natur ihre Geheimnisse zu entreissen und das Ergebnis ihrer Forschungen der Gesamtheit in scharf umrissenen Formeln zur Verfügung stellen.

Was dankt das deutsche Volk, ja, ich darf wohl sagen die Menschheit, nicht alles der Forschung der Gelehrten am Schreibtisch und im Laboratorium, der voraussetzungslosen Arbeit, die zunächst nicht um des Gewinnes und ihrer praktischen Verwendbarkeit halber vorgenommen wird, sondern dem selbstlosen Drange nach Wahrheit und Klarheit ihre Anregung verdankt. Für die Staatsverwaltung gab sie wertvolle Fingerzeige für Gesetzgebung und Verwaltung; sie zeigte, wie die Lehren der physikalischen Chemie und der Elektrochemie für die grossen Aufgaben auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie, der Pharmazie und Medizin unentbehrlich sind, den Gemeinden half sie bei Verbesserungen im Betriebe ihrer Gas- und Wasserleitungsanstalten, ihrer Strassenbahnen, elektrischen Anlagen, ihres Schul- und Feuerlöschwesens; die Industrie feuerte sie an, durch rasche und kluge Benutzung der neuesten wissenschaftlichen Ergebnisse dem Volke neue Werte zu schaffen.

Meine verehrten Herren! Das ist alles schon in diesen Kreisen ausführlich behandelt worden, und es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte ich das noch weiter ausführen. Lassen Sie mich daher Ihnen nur danken, für Ihren Besuch, für die freundlichen Worte, die Ihr Vorsitzender an uns gerichtet hat, und Ihnen ein herzliches Willkommen im Sachsenlande zurufen. Die sächsische Staatsregierung wird glücklich sein, wenn Sie aus dem, was Sie hier an der Technischen Hochschule oder etwa in Leipzig an den Anstalten der Universität sehen, die Ueberzeugung mit fortnehmen, dass der sächsische Staat in voller Würdigung der Bedeutung der Wissenschaft für das praktische Leben keine Opfer gescheut hat, Einrichtungen zu schaffen, die geeignet sind, die Wissenschaft zu fördern und die wirtschaftlichen Kräfte unseres Volkes zu neuer Arbeit anzuspornen. Seien Sie herzlich willkommen! (Lebhafter Beifall).

Bürgermeister **Leupold:** Königl. Hoheit! Hochgeehrte Versammlung! Die Stadt Dresden erlebt auch im Jahre 1906, das für sie durch Abhaltung der III. Deutschen Kunstgewerbe-Ausstellung besonders bedeutungsvoll ist, die Freude, in ihren Mauern eine grosse Anzahl von Teilnehmern an Tagungen und Kongressen einziehen zu sehen, die teils mit, teils ohne Anschluss an diese Ausstellung stattfinden.

Zu den letzteren Tagungen gehört auch die heute hier so glanzvoll eröffnete XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Unzweifelhaft ist diese Versammlung geeignet, das Interesse der Dresdener Bürgerschaft und der Verwaltung dieser Stadt in besonderem Maasse wachzurufen.

Die Blüte der deutschen Grossstäde beruht ja zu einem bedeutsamen Teile auf der Befruchtung, welche alle Zweige ihres Wirtschaftslebens, und nicht am wenigsten die für die Finanzen der Stadt so bedeutsamen eigenen städtischen Wirtschaftsbetriebe durch die technischen Wissenschaften erfahren.

Ich brauche nur an die zwischen unserer Dresdener Industrie und den technischen Zweigen unserer Stadtverwaltung einerseits und der Königl. Technischen Hochschule hier anderseits bestehenden Beziehungen, deren Pflege zu den vornehmsten Angelegenheiten der Stadtpolitik gehört, zu erinnern, um sicher zu sein, dass meine Mitbürger die technischen Wissenschaften für das Wohl unserer Stadt in gleicher Weise bewerten wie ich.

Wir Dresdener werden uns während der Tagung der Bunsen-Gesellschaft gegenwärtig zu halten haben, welches praktische Interesse für uns auch dem während dieser Tagung gepflegten, dem allgemeinen Verständnisse zufolge seiner wissenschaftlichen Tiefgründigkeit nicht so ohne weiteres zugängigen Zweige der technischen Wissenschaft beiwohnt, der in zahlreichen, für den Fachmann hochbedeutsamen Vorträgen hier behandelt wird.

Ich darf nur an die Nahrungsmittelchemie erinnern, die sich auf dem Gebiete der städtischen Wohlfahrtspolizeipflege zu einem unentbehrlichen Regulator widerstreitender Interessen zwischen Handel und Verbrauch und zu einem mächtigen Förderer der Volksgesundheit entwickelt hat.

Bringt unsere Stadtbevölkerung den Manen des grossen Bunsen, dessen Name jedem Gebildeten schon aus dem physikalischen Elementarunterrichte geläufig ist, die gebührende Verehrung entgegen, so wird sie lebhafte Freude empfinden, hier an der Spitze der Bunsen-Gesellschaft den Namen des Herrn Geheimrates Prof. Dr. Nernst vertreten zu sehen, dessen epochemachende Erfindung auf dem Gebiete verbesserter elektrischer Beleuchtung von allen hierbei interessierten Kreisen und von der Verwaltung unserer Stadt nicht zuletzt mit lebhaftester Anteilnahme verfolgt worden ist.

Hochgeehrte Herren! Sie stehen vor einer kurzen, aber nach der ausgegebenen Geschäftsordnung arbeitsreichen Tagung. Wie der Chemiker nach mühevollem Eindringen in die Materie Kraft und Erholung für fernere Arbeit aus der Betrachtung der Gesamtheit des Stofflichen, der uns umgebenden wunderbaren Gotteswelt schöpft, so wollen Sie auch des Lenzeszaubers, der jetzt in seltener Fülle und Pracht über unsere Stadt und ihre schöne Umgebung ausgegossen ist, froh werden durch gemeinsame Wanderung über Berg und Tal nach getaner Arbeit.

Mögen es sonnige Tage sein, die Sie in Dresden verleben, auch was den Erfolg Ihrer hochbedeutsamen Arbeit und die kargen Stunden der Erholung anlangt, die Sie sich gönnen wollen, das ist der aufrichtige Wunsch, mit welchem ich Sie namens der städtischen Kollegien in den Mauern Dresdens herzlich willkommen heisse! (Lebhafter Beifall.)

Se. Magnifizenz Rektor Geheimrat Prof. Dr. **Drude**-Dresden: Hochansehnliche Versammlung! Es gehört zu den liebenswürdigen Gepflogenheiten der Bunsen-Gesellschaft, dass sie die Rektoren der Hochschulen in dem Lande, in welchem sie gerade ihre Tagung hält, als Gäste in ihrer Mitte zu sich nimmt. So haben wir heute, wie schon Ihre Worte, Herr Präsident, verkündet haben, die Freude, die Vertreter der an Alter ehrwürdigen Akademie Freiberg bei uns zu sehen, der Akademie Tharandt und der Tierärztlichen Hochschule zu Dresden neben mir selbst als Vertreter der Technischen Hochschule.

Wir haben uns der Kürze der Zeit halber dahin geeinigt, den freundlichen Dank, den wir als eingeladene Gäste namens unserer Personen und unserer Hochschulen abzustatten haben, hier in einer gemeinsamen Begrüssung auszudrücken und (sich zum Vorsitzenden wendend) Ihnen, dem Präsidenten, dafür den ehrerbietigsten Dank zu sagen.

Was nun allerdings uns Professoren der Technischen Hochschule anbetrifft, so stehen wir ja, wie Ihr geehrter Herr Präsident auseinandersetzte, in einem ganz anderen Verhältnis. Die Technische Hochschule hat heute die Freude, die Wirtin zu spielen, die sich bemüht hat, ihr bestes Visitenzimmer herauszuputzen (Heiterkeit) zum Empfang so edler Gäste. Was wir tun können, ist geschehen, und der Ortsausschuss hat es sich redliche Mühe kosten lassen. Die Aula der Technischen Hochschule ist seit 14 Tagen gesperrt gewesen für andere Zwecke.

Es ist selbstverständlich, dass wir Professoren von der Technischen Hochschule eine ganz besondere Freude hatten, als es hiess, dass die Bunsen-Gesellschaft zu uns käme, eine Gesellschaft, die mit so sehr vielen Arbeitsgebieten von unseren eigensten Professoren und von unseren am besten eingerichteten Professuren übereinstimmt.

Lassen Sie mich nur noch das kurz hinzufügen: Gewundert haben wir uns darüber nicht, dass Sie gerade Dresden und die Technische Hochschule zu Ihrem Heim auserkoren haben (Heiterkeit), denn wir sind seit langem uns dessen bewusst, dass die Chemie an der Technischen Hochschule in Dresden einen altbewährten Ruhm hat, und ich selbst, der ich nicht Chemiker bin, darf es aussprechen, dass wir freudig gerade die chemische Abteilung mit zu den Zierden unserer Technischen Hochschule zählen. (Beifall.)

Aber, meine hochgeehrten Herren, dass Sie gerade diesen Moment gewählt haben, das erfreut uns besonders, denn nachdem im vergangenen Jahre zur Weihnachtszeit die Inbetriebnahme des elektrochemischen Laboratoriums vollzogen war und die Arbeiten dort begannen, findet nun gewissermaassen durch Ihren Besuch und durch das kollegiale Zusammentreffen die zweite Einweihung dieses von unserem Foerster mit so viel Fleiss und Mühe und, wie wir hoffen, auch zu Ihrer aller Zufriedenheit neu eingerichteten Institutes statt.

Nur noch wenige Worte. Wenige Tage wird Ihre Sitzung dauern und wenig Zeit ist uns vergönnt. Aber wollen Sie, hochgeehrte Herren Professoren und Mitglieder der Bunsen-Gesellschaft samt Ihren Damen davon überzeugt sein, dass, wenn Sie in diesen kurzen Stunden der Hilfe und der Unterstützung von uns Professoren bedürfen, sei es zu ernster wissenschaftlicher Beratung, sei es auch in fröhlicher Unterhaltung, Sie darauf rechnen können, dass wir alle mit Freuden bereit sind, Ihnen unsere Dienste zu weihen, und wir wünschen, dass Sie gerade diejenigen Stunden, die Sie im Kreise der Technischen Hochschule und Ihres Kollegiums verleben, zu den angenehmen mit rechnen mögen. (Lebhafter Beifall.)

Präsident Geheimrat Prof. Dr. **Warburg**-Charlottenburg: Hochverehrte Versammlung! Obgleich nur als Privatperson zu meiner eigenen Belehrung hier anwesend, bin ich doch aufgefordert worden, im Namen der hier offiziell vertretenen Reichsämter, nämlich im Namen des Kaiserl. Patentamtes, des Gesundheitsamtes, der Normaleichungskommission und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Bunsen-Gesellschaft zu begrüssen und für die freundliche Einladung, die an uns ergangen ist, zu danken.

Die physikalische Chemie, welche durch die Bunsen-Gesellschaft vertreten ist, hat es vortrefflich verstanden, in kürzester Zeit die verschiedensten Kreise für sich zu interessieren.

Wie verschieden diese Kreise sind, das kann wohl nicht besser zur Anschauung gebracht werden, als durch die Beteiligung der genannten Reichsämter. Das Gesundheitsamt veranschaulicht die Beziehungen zu den biologischen Wissenschaften, die Normaleichungskommission und die Physikalisch-technische Reichsanstalt veranschaulichen die Beziehungen zur Präzisionstechnik und zur Physik, und endlich erinnert die Beteiligung des Patentamtes daran, dass die Bunsen-Gesellschaft, resp. ihre Mitglieder es gar wohl verstehen, die Resultate wissenschaftlicher Forschung in die Praxis zu übersetzen.

Das Programm der diesjährigen Tagung, meine Herren, enthält eine Fülle interessanter Themen. Die Zeit ist daher kostbar, und ich schliesse, indem ich der Ueberzeugung Ausdruck gebe, dass diese interessanten Themata eine ihrer Bedeutung würdige Behandlung finden werden.

Noch erlaube ich mir, ganz besonders Herrn Kollegen Nernst für die freundlichen Worte zu danken, welche er an mich persönlich gerichtet hat. (Beifall.)

Geheimrat Prof. Dr. **Hempel**-Dresden: Königl. Hoheit! Verehrte Anwesende! Seitens des Vereins Deutscher Chemiker bin ich von Rom aus beauftragt worden, die Herren zu begrüssen.

Wir sind uns in Deutschland bewusst, augenblicklich in der Chemie die führende Stellung in der Welt zu haben. Es ist nur die Frage, ob wir diese Stellung in Zukunft behalten können, und darum ist es von grosser Bedeutung, dass die neue Richtung, die Sie vertreten, die unzweifelhaft auf ganz neue Bahnen führt und der zum grossen Teil die Zukunft gehört, und zwar nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch, mit allen Mitteln gepflegt wird. Das ist gerade die Aufgabe der Bunsen-Gesellschaft.

Wir wünschen Ihnen Glück. Wir sind uns bewusst, dass die Fragen, die heute diskutiert werden sollen, von der weittragendsten Bedeutung sind. (Beifall.)

Vorsitzender: Wenn sonst nicht weiter das Wort gewünscht wird, so darf ich wohl, Ew. Königl. Hoheit und hochverehrte Anwesende, meinerseits wiederum das Wort ergreifen, um den herzlichen Dank der Bunsen-Gesellschaft zum Ausdruck zu bringen für die überaus freundlichen Begrüssungsworte, die uns anlässlich unserer XIII. Tagung soeben geworden sind.

Ich glaube, ich kann dem allgemeinen Empfinden Ausdruck geben, dass, wenn ein alter Volksglaube hinter der Zahl 13 etwas Ominöses sieht, dann durch diese freundlichen Worte nunmehr wohl alle bösen Geister als gebannt angesehen werden können. (Heiterkeit.)

II. Ergänzung zu dem Bericht des Vorstandes.

Vorsitzender: Dieser Bericht ist bereits den Mitgliedern in Druckform zugegangen. Ich kann es mir daher ersparen, auf irgendwelche Einzelheiten einzugehen, und möchte auch gleich hier bemerken, dass etwaige weitere Beratungen oder Beschlussfassungen bezüglich der Anträge, die in dem Bericht enthalten sind, morgen stattfinden werden.

Aber im Auftrag des Vorstandes habe ich es übernommen, einige ergänzende Worte zu dem Bericht zu sagen, und da habe ich, wie das bei einem so zahlreichen Verein, wie es der unserige ist, in der Natur der Sache liegt, ja leider zuerst die traurige Pflicht zu erfüllen, der Mitglieder zu gedenken, die im Laufe des vergangenen Jahres ein unerbittliches Geschick uns entrissen hat.

Durch den Tod verlor die Gesellschaft die Herren: Kellner-Hallein, Jonas-London, Kahlbaum-Basel, Coehn-Berlin, Knöfler-Charlottenburg, Meyerhoffer-Berlin, Schellenberg-Freiburg und Schroers-Bitterfeld.

Ich darf wohl die Versammlung bitten, sich zum Andenken an die Dahingeschiedenen von den Plätzen zu erheben. (Geschieht.) — Ich danke Ihnen.

Sodann möchte ich mir einige ergänzende Worte erlauben zu dem Punkt, welcher den Internationalen Kongress anlangt, der in diesem Jahr in Rom stattgefunden hat.

Es ist mir geradezu, möchte ich sagen, ein Herzensbedürfnis, auch hier Ausdruck zu geben dem Dank

für die ausserordentliche Gastfreundschaft und das grosse Entgegenkommen, welches die Bunsen-Gesellschaft, bezw. die Mitglieder, welche die Bunsen-Gesellschaft auf dem Kongress vertraten, in Rom gefunden haben. Speziell die Sektion, die naturgemäss unsere Mitglieder hauptsächlich vereinigte, die Sektion für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, stand unter der Leitung des Professors Raffaelo Nasini, und dem verehrten Kollegen Nasini haben wir es in erster Linie zu danken, dass er auf alle von seiten der Bunsen-Gesellschaft vorher geäusserten Wünsche mit grösster Liebenswürdigkeit einging, und wir haben es seinem Organisationstalent zu verdanken, dass im Schosse dieser Sektion doch mancherlei geleistet und gearbeitet worden ist. Und so glaube ich, hochverehrte Anwesende, dass ich Ihrer Zustimmung sicher bin, wenn ich vorschlage, Professor Nasini, der gegenwärtig noch in Padua ist, soeben aber nach Pisa berufen wurde, welcher ein altes Mitglied unserer Gesellschaft ist, auch mir persönlich in Aussicht gestellt hat, dass er es im nächsten Jahr ermöglichen wird, an unserer Tagung teilzunehmen, ein Telegramm folgenden Inhaltes zu senden:

„Professor Raffaelo Nasini, Padua.
Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft sendet ihrem verehrten Mitgliede herzlichen Gruss und innigen Dank für die in Rom ihren Vertretern erwiesene Gastfreundschaft. I. V.: Nernst."

(Beifall.)

Ich möchte daran anknüpfend erwähnen, dass der Ehrenpräsident des Kongresses, der Altmeister der italienischen Chemie, Professor Stanislao Cannizzaro, gewesen ist. Diejenigen, die, wie ich, bei Gelegenheit des Kongresses die Ehre seiner Bekanntschaft gehabt haben, sind alle entzückt von der Liebenswürdigkeit und vor allem auch von dem grossen Interesse, welches Cannizzaro bis in sein hohes Alter sich bewahrt hat, selbst für die neuesten schwebenden Tagesfragen auf dem Gebiet der Chemie und speziell der physikalischen Chemie, und ich darf ja wohl daran erinnern, dass, wenn es eine der Grosstaten des Grenzgebietes zwischen Physik und Chemie war, als im Jahre 1811 Amadeo Avogadro die nach ihm benannte Regel aufgestellt hat, dass es etwa 50 Jahre später eine fast nicht minder grosse Tat war, als es gerade Cannizzaro gelang, durch die strikte Anwendung der Regel von Avogadro, die teils in Vergessenheit geraten, teils von vielen Forschern aufgegeben worden war, zu zeigen, wie sich das Gewirr der chemischen Erscheinungen zu einem guten Stück in sehr einfacher Weise ordnen lässt, und wir verdanken ja Cannizzaro in erster Linie die Aufstellung der modernen Atomgewichtstabelle, welche bis zu dem heutigen Tag die Grundlage jeder chemischen Analyse, überhaupt jeglichen chemischen Arbeitens geblieben ist. Und so habe ich denn die Ehre, auf den einmütigen Beschluss des Vorstandes hin der hochgeehrten Versammlung vorzuschlagen, dass wir Professor Cannizzaro, der im Laufe dieses Jahres seinen 80. Geburtstag in Rom feiert, zu unserem Ehrenmitglied ernennen. (Beifall.)

Wenn sich kein Widerspruch erhebt, so können wir nunmehr annehmen, dass der Beschluss des Vorstandes durch die Hauptversammlung sanktioniert worden ist, und in diesem Sinne möchte ich Ihnen vorschlagen, an Cannizzaro nach Rom folgendes Telegramm zu senden.

„Professor Stanislao Cannizzaro, Rom.
Den Grossmeister, der als Künstler und Forscher zugleich den stolzen Bau der Atomgewichtstabelle hat errichten helfen, ernennt die Deutsche Bunsen-Gesellschaft zu ihrem Ehrenmitgliede und verbindet damit die besten Wünsche für ein langes, gesegnetes Weiterarbeiten im Dienste der Wissenschaft."

(Beifall.)

Ich muss einschalten, meine hochverehrten Anwesenden, dass als derzeitiger Präsident der Bunsen-Gesellschaft ich mich des Gefühles einer, ich möchte fast sagen, gewissen Vereinsamung nicht entschlagen kann, denn diejenigen Männer, welche als erste und zweite Präsidenten vorher an unseren Arbeiten sich beteiligt haben, Professor Ostwald und Geheimrat Böttinger, sind leider heute abwesend. Beide Herren haben uns zum Ausdruck gebracht, wie schwer es ihnen geworden ist, heute nicht erscheinen zu können, und in der Erinnerung an die vielen treuen Dienste, die unserer Gesellschaft gerade von Ostwald und von Böttinger erwiesen worden sind, darf ich wohl auf Ihre Zustimmung rechnen, wenn ich vorschlage, dass wir diesen beiden Männern je ein Begrüssungstelegramm zusenden. (Beifall.)

Damit würden die Ergänzungen, die ich im gegenwärtigen Moment zum Geschäftsbericht zu geben habe, erledigt sein, und ich glaube, wir sind so weit, dass wir nunmehr gleich in medias res gehen können und uns dem wissenschaftlichen Teil unserer Tagung zuwenden dürfen.

III. Vorträge.

Als erster Gegenstand steht auf der Tagesordnung eine zusammenfassende Vortragsreihe über die Aktivierung des Stickstoffes. Es waren fünf Vorträge in Aussicht genommen. Leider ist Herr Professor Frank-Charlottenburg im letzten Augenblick verhindert gewesen, hier zu erscheinen.

Hochverehrte Anwesende, ich darf Sie wohl bitten, in dem Moment, wo Seine Königl. Hoheit, Prinz Johann Georg von Sachsen, uns verlassen muss, mit mir einzustimmen in den begeisterten Ruf: Seine Königl. Hoheit, sie lebe hoch! — zum zweiten Mal hoch! — zum dritten Mal hoch!

(Die Anwesenden, die sich erhoben haben, stimmen in das dreimalige Hoch ein.)

Verehrte Anwesende, es wird nötig sein, eine Pause von etwa 5 Minuten eintreten zu lassen.

(Kurze Pause.)

Vorsitzender: Hochverehrte Anwesende! Indem ich die Sitzung wiederum hiermit eröffne, möchte ich zunächst noch eine ganz kurze Ergänzung zu unserem Geschäftsbericht geben. Es handelt sich um eine dringliche Angelegenheit, die nach Rücksprache mit verschiedenen Mitgliedern des Vorstandes doch besser wohl heute als morgen zu erledigen sein wird.

Ich erwähnte vorhin schon unseren verehrten Freund Böttinger, der zwölf Jahre, teils als erster, teils als zweiter Präsident die Geschicke der Bunsen-Gesellschaft geleitet hat, der, wie wohl allen Anwesenden bekannt, durch sein energisches Auftreten im Preussischen Landtag gerade unseren Zielen so unschätzbare Dienste geleistet hat, dass wir ihn als einen der ersten Förderer der physikalischen Chemie zu betrachten haben. Ich brauche ja in dieser Hinsicht nur zu erinnern an eine Reihe physikalisch-chemischer Institute und Institute für anorganische Chemie, welche in dem letzten Jahrzehnt in Preussen, wie erwähnt, mit auf die Initiative des Herrn Dr. Böttinger hin geschaffen worden sind, und so habe ich denn heute die schöne Aufgabe, im Auftrag des Vorstandes, und zwar auf einmütigen Beschluss des Vorstandes hin, Ihnen vorzuschlagen, dass wir Böttinger, unser in so seltener Weise um uns verdientes Mitglied, zu unserem Ehrenmitglied ernennen. (Beifall.)

Ihre Zustimmung, hochverehrte Anwesende, beweist, dass diese Anregung auf fruchtbaren Boden gefallen ist, und da sich kein Widerspruch erhebt, so darf ich Geheimrat Dr. Böttinger hiermit feierlich zu unserem Ehrenmitglied proklamieren. Ich werde mir erlauben, ihn sofort hiervon telegraphisch in Kenntnis zu setzen.

Hiernach knüpfen wir nun da an, wo wir vor der Pause aufgehört haben, dass Herr Professor Frank-Charlottenburg leider im letzten Augenblick verhindert worden ist, den angekündigten Vortrag über die Stickstoffaktivierung durch Kalkstickstoff zu halten; aber Kollege Foerster hat es freundlichst übernommen, in seinen Vortrag wenigstens das Wesentliche dessen, was Professor Frank übernommen hatte, mit hineinzuflechten.

Ferner möchte ich vorausschicken, dass bei dieser Vortragsreihe, welche, wie ja bekannt, ein volkswirtschaftlich so wichtiges Problem behandelt, es uns wünschenswert erschien, auch denjenigen der verehrten Anwesenden, welchen — wie es vielleicht bei einigen der anwesenden Damen möglicherweise der Fall ist —, nicht alle Oxyde des Stickstoffes im Moment gegenwärtig sind (Heiterkeit), das Verständnis des erwähnten Problems ein wenig zu erleichtern, zu welchem Zweck Kollege Foerster in sehr dankenswerter Weise eine Reihe Vorlesungsversuche vorbereitet hat.

Ich erteile daher zunächst Herrn Professor Foerster das Wort zu dieser Mitteilung, die, wie gesagt, ausserhalb der Tagesordnung erfolgt.

Zweiter Sitzungstag, am 22. Mai 1906, im Hörsaal des elektrotechnischen Institutes.

Vorsitzender: Wenn sonst nicht weiter das Wort gewünscht wird, dann gehen wir nunmehr zu dem geschäftlichen Teil der Tagesordnung über, der uns wahrscheinlich nur sehr kurze Zeit in Anspruch nehmen wird — wir werden dann nachher sofort wieder zu den Vorträgen übergehen — und ich möchte bitten, dass während dieser Zeit Herr Dr. Marquart den Vorsitz übernimmt.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Meine Herren! Es ist eine gewagte und undankbare Aufgabe, nach so hochinteressanten Vorträgen, die Ihre Aufmerksamkeit dauernd angestrengt in Anspruch genommen haben, Sie jetzt mit trockenen geschäftlichen Dingen beschäftigen zu sollen.

Es liegt Ihnen aber der nachstehend abgedruckte Geschäftsbericht bereits gedruckt vor, so dass ich mich ganz kurz fassen kann. Ausserdem werden Sie sich bei der Beratung nicht besonders anzustrengen brauchen, so dass Sie diese kleine Unterbrechung durch die geschäftlichen Debatten vielleicht als eine Erholung betrachten.

Mitgliederstand. Zur Zeit der Hauptversammlung in Karlsruhe hatte die Gesellschaft 694 Mitglieder, davon 9 Ehrenmitglieder, 13 lebenslängliche und vier angemeldete Mitglieder. Die Zahl der Mitglieder beträgt beim Abschlusse dieses Berichtes 713 Mitglieder, worin wie im Vorjahre 9 Ehrenmitglieder und 13 lebenslängliche.

Durch den Tod verlor die Gesellschaft die Herren: Kellner-Hallein, Jonas-London, Kahlbaum-Basel, Coehn-Berlin, Knöfler-Charlottenburg, Meyerhoffer-Charlottenburg, Schellenberg-Freiburg und Schroers-Bitterfeld.

Sitzungen des ständigen Ausschusses. Eine Sitzung fand am 16. Dezember 1905 in Berlin statt, eine zweite soll unmittelbar vor der Hauptversammlung in Dresden stattfinden.

Ständiger Ausschuss. Die im Vorjahre ausgeschiedenen Herren sind wiedergewählt, neu gewählt ist Herr Prof. Dr. Foerster-Dresden, alle Gewählten haben ihr Amt übernommen. Am 30. Juni 1906 scheiden aus die Herren Rathenau, Le Blanc und von Miller.

Vorstand. Die in Karlsruhe gewählten Herren haben am 1. Juli 1905 ihr Amt angetreten.

Generalregister für die ersten zehn Bände der Zeitschrift. Durch eine monatelange Erkrankung des Herrn Jordis ist eine Verzögerung eingetreten, nach den neuesten Mitteilungen ist die Fertigstellung des Manuskriptes gegen Ende der Herbstferien zu erwarten.

V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903. Die von der Bunsen-Gesellschaft veranlassten zusammenfassenden Referate sind bei dem Deutschen Verlag in Berlin in Sonderausgabe erschienen und können im Buchhandel bezogen werden.

Elektrochemische Sammlung im Hofmannhause. Unter den Toten des Berichtsjahres betrauern wir auch einen der Kuratoren dieser Sammlung, Prof. Dr. Wilhelm Meyerhoffer.

Bunsenbriefe. Es war die leihweise Ueberlassung der Bunsenbriefe an Prof. Dr. Kahlbaum beschlossen, der sie zu der für die Deutsche Chemische Gesellschaft zu verfassenden Biographie Bunsens verwenden sollte. Auch Prof. Dr. Kahlbaum befindet sich unter den Toten des Jahres. Die Biographie wird nun auf Anregung der Deutschen Chemischen Gesellschaft von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hagen-Charlottenburg geschrieben werden; die Ueberlassung der Briefe würde entsprechend zu erfolgen haben.

Geschäftsträger im Auslande. Eine Aenderung ist nicht eingetreten.

Beteiligung an besonderen Veranstaltungen. Die Gesellschaft beglückwünschte telegraphisch Herrn Professor von Baeyer anlässlich seines 70. Geburtstages. Sie war eingeladen zu den Hauptversammlungen des Verbandes öffentlicher Chemiker, des Verbandes Deutscher Elektrotechniker und des Vereins Deutscher Chemiker. Nur auf der letztgenannten war eine Vertretung, und zwar durch Herrn Professor Lepsius, möglich.

Kongress in Rom. Vom 26. April bis 3. Mai fand in Rom der VI. Internationale Kongress für angewandte Chemie statt. Unsere Gesellschaft war durch mehrere deutsche Mitglieder vertreten, so unter andern die Herren Geheimrat Nernst, Böttinger und Ostwald, die Herren Professor H. Goldschmidt, Abegg, Doelter, Lepsius, Bodenstein, Kuriloff, Dr. Hans Goldschmidt. Von unseren Mitgliedern hielten Vorträge in Sektion X (Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie) die Herren Moissan, Doelter, Abegg, Bodenstein, Heinrich Goldschmidt. Ausserdem legte Herr Nernst die Beschlüsse der Maasseinheiten-Kommission unserer Gesellschaft der Sektion vor (vergl. Z. f. Elektroch. **12**, 1 [1906]), sie wurden von dieser und sodann in der Schlusssitzung angenommen, so dass sie jetzt international vereinbart sind.

Zur Förderung des Kongresses hatte der ständige Ausschuss unserer Gesellschaft 1000 Mk. zur Verfügung gestellt und die Verwendung einer Kommission, bestehend aus den Herren Nernst, Böttinger und Wagner überwiesen. Die Kommission veranlasste die Herren Professor Bodenstein-Leipzig und Privatdozent Diels-Berlin zur Reise nach Rom und zum Halten von Vorträgen. Den beiden Herren wurden je 250 Mk. als Beitrag zu den Reisekosten ausgezahlt.

Auch sonst versuchte der ständige Ausschuss, den Kongress und insbesondere Sektion X zu fördern. In der Schlusssitzung der Sektion sprach der Präsident, Professor Nasini, unserem ersten Vorsitzenden hierfür besonderen Dank aus; auch war den Mitgliedern der Bunsen-Gesellschaft in sehr entgegenkommender Weise ein Saal im Justizpalast reserviert worden.

Museum für Meisterwerke. Es sei an dieser Stelle nochmals auf dieses Unternehmen hingewiesen, der Beitrag für Mitglieder unserer Gesellschaft beträgt 6 Mk.

Das Deutsche Museum ist provisorisch im alten internationalen Museumsgebäude in München untergebracht worden und wird eine dauernde Heimstätte finden in einem grossen Neubau, der auf einer von der Stadt München zur Verfügung gestellten Baufläche von etwa 10000 qm aufgeführt wird. Die Eröffnung des Museums, bezw. die Grundsteinlegung des neuen Gebäudes, für das 7000000 Mk. erforderlich sind, wird im kommenden Herbste in Gegenwart Sr. Majestät des Kaisers erfolgen, der sich bereit erklärt hat, die Entwicklung dieses für Deutschland so wichtigen Unternehmens nach Kräften zu fördern.

Zeitschrift. In der Redaktion ist keine Aenderung eingetreten. Auf dem Umschlage findet sich neben dem eigentlichen Titel eine Abkürzung Z. f. Elektroch., die den Mitgliedern bei Zitaten empfohlen wird.

Das finanzielle Ergebnis der Zeitschrift lässt noch zu wünschen, wie sich aus dem nachfolgenden Bericht des Herrn Schatzmeisters ergibt.

Besondere Besorgnisse erweckt der Anzeigenteil der Zeitschrift. Wie auf der Hauptversammlung in Bonn 1904 mitgeteilt, ist er an die Firma August Scherl, G. m. b. H. verpachtet. Es sind uns so vom 1. August 1904 bis 31. Juli 1908 jährlich 5000 Mk. als Ertrag des Anzeigenteils gesichert, aber es erscheint zweifelhaft, ob der seit der Verpachtung stark zurückgegangene Anzeigenteil sich bis zum Ablauf der Pachtzeit wieder erholt, so dass wir uns alsdann in einer schlechteren Lage wie vor Beginn der Pachtzeit befinden. Unter diesen Umständen ist die Unterstützung der Mitglieder bei den Versuchen, den Anzeigenteil zu heben, dringend erwünscht; weitere Mitteilungen sollen unter Berücksichtigung der Besprechung im ständigen Ausschuss auf der Hauptversammlung mündlich gemacht werden.

Gestaltung der Zeitschrift. Es ist vom ständigen Ausschuss anerkannt worden, dass ausführliche wissenschaftliche Abhandlungen nicht in die Zeitschrift gehören. Autoreferate über bereits abgeschlossene, also nicht vorläufige, Mitteilungen sollen auch für wissenschaftliche Themata angenommen werden.

Bericht des Herrn Schatzmeisters.

Kassenbericht für das Jahr 1905:

Einnahmen:

Beiträge		13540,— Mk.
Eintrittsgelder		295,— „
Zinsen		556,18 „
Freiwillige Beiträge zur Erwerbung der Zeitschrift		80,— „
Unvorhergesehene Einnahmen:		
Ueberschuss aus der Zeitschrift für Elektrochemie	177,73 Mk.	
Ueberschuss von der Hauptversammlung in Karlsruhe	441,92 „	
Ueberschuss aus der Besorgung der verschiedenen Zeitschriften für die Mitglieder	75,35 „	
Geschenk des Herrn Geheimrat Böttinger zur Erweiterung des technischen Teils der Zeitschrift	500,— Mk.	1195,— Mk.
		15666,18 Mk.

Ausgaben:

Bureaukosten	2590,74 Mk.
Drucksachen	336,84 „
Reisekosten	1227,80 „
Zeitschriften-Abonnement	8220,— „
Beitrag für das Bunsen-Denkmal	1000,— „
Unvorhergesehene Ausgaben:	
Drucklegung der Berichte über einzelne Gebiete der angewandten physikalischen Chemie gelegentlich des Internationalen Kongresses in Berlin	545,20 „
Ueberschuss	1745,60 „
	15666,18 Mk.

Die im vergangenen Jahre wiederum mit der Prüfung der Rechnung betrauten Herren Heinrich Heraeus und Dr. Bechhold haben diese Prüfung vorgenommen und die Richtigkeit der Rechnung bescheinigt. Am 1. Januar waren an verfügbaren Mitteln vorhanden 7713,12 Mk.

Gemäss Beschluss der Sitzung des ständigen Ausschusses vom 16. Dezember 1905 sollten 1000 Mk. für den Internationalen Kongress zu Rom zur Verfügung einer Kommission, bestehend aus den Herren Nernst, Böttinger und Wagner, bereit gestellt werden, wofür die Genehmigung der Generalversammlung nachträglich einzuholen ist; es sind hiervon nur 500 Mk. verausgabt (siehe auch Kongress in Rom).

Die Zeitschrift hat im abgelaufenen Jahre einen Verlust von 886,04 Mk. ergeben, wovon wir, unserem Vertrage mit Knapp entsprechend, die Hälfte mit 443,02 Mk. zu tragen haben. Für das laufende Jahr ist eine kleine Besserung in dieser Beziehung zu erwarten.

Voranschlag für 1907.

Einnahmen:

700 Beiträge à 20 Mk.	14000 Mk.
60 Eintrittsgelder à 5 Mk.	300 „
Zinsen	600 „
	14900 Mk.

Ausgaben:

Bureaukosten	2600 Mk.
Drucksachen	400 „
Reisekosten	1200 „
723 Zeitschriften-Abonnements à 12 Mk.	8676 „
Zur Verfügung der Maasseinheiten-Kommission	1000 „
Zur Verfügung des ständigen Ausschusses	1000 „
Ueberschuss	24 „
	14900 Mk.

Der Voranschlag für 1907 unterliegt noch der Genehmigung des ständigen Ausschusses.

Hauptversammlung 1907. Es ist in Aussicht genommen, in Hamburg zu tagen, und zwar wie üblich kurz vor Pfingsten.

Verkehr mit anderen Gesellschaften. Es ist hier nur zu erwähnen, dass die auf der vorigen Hauptversammlung erwähnte Bestrebung, hinsichtlich des Referatenwesens eine einheitliche Beschränkung anzubahnen, bisher nicht zu einem Ergebnis geführt hat (siehe auch Maasseinheiten-Kommission).

Ortsgruppen. Die Schweizerische Ortsgruppe unserer Gesellschaft hat sich im Dezember 1905 aufgelöst. Von der Ortsgruppe Frankfurt sind während des Jahres keine Nachrichten eingegangen. Es bestand schon zur Zeit der vorigen Hauptversammlung die Absicht, sie ebenfalls aufzulösen.

Unterrichtsfrage. Die Hauptversammlung in Karlsruhe hatte sich prinzipiell mit der von Professor Wagner gegebenen Anregung einverstanden erklärt. Ueber die Fassung der Resolution hinsichtlich der

Stellung der Chemie im höheren Schulwesen sollte noch vom ständigen Ausschuss und dann von der Hauptversammlung 1906 beraten werden. Es wird hierüber auf der Hauptversammlung selbst berichtet werden.

Maasseinheiten-Kommission. Die Maasseinheiten-Kommission hat am 16. Dezember 1905 in Berlin eine Sitzung abgehalten. Es ist dort die Fassung der Karlsruher Beschlüsse hinsichtlich des Wertes der Gaskonstante u. s. w. endgültig beschlossen worden und in Z. f. Elektroch. **12**, Heft 1, S. 1 (1906) veröffentlicht worden. Die Beschlüsse sind dem römischen Kongress als Antrag der Maasseinheiten-Kommission zur Genehmigung durch Sektion X eingereicht worden. (Siehe oben, Kongress in Rom.)

Die Frage der Zählung der Elektrodenpotentiale, die ebenfalls auf der Hauptversammlung in Karlsruhe angeregt wurde, ist zurückgestellt worden. Zunächst soll durch private Arbeit gewirkt werden. Einstweilen ist es wünschenswert, stets die direkt gemessenen Messungsresultate anzugeben und erst dann die einzelnen Potentiale abzuleiten.

Auf Antrag des Herrn Professor Abegg wird beschlossen, durch eine Kommission eine Sammlung der bisher bestehenden Elektrodenpotentiale zu veranstalten. Diese Kommission für die Zusammenstellung und kritische Sichtung elektromotorischer Kräfte galvanischer Kombinationen soll von Herrn Abegg geleitet werden und die erforderlichen Mittel bis zum Betrage von 1000 Mk. jährlich bei dem ständigen Ausschuss, bezw. bei der Hauptversammlung beantragt werden.

Die einheitliche Regelung der Formelzeichen ist von unserer Seite nicht weiter verfolgt worden. Es verlautet aber, Amerika und England wünschten eine internationale Kommission, so dass es wünschenswert ist, dass die Deutsche Bunsen-Gesellschaft nicht durch vorzeitige Beschlüsse dagegen arbeitet.

In allerletzter Zeit, nämlich am 24. April, hat der Elektrotechnische Verein in Berlin beschlossen, eine Anzahl Vereine für gemeinsame Einsetzung eines „Allgemeinen Ausschusses für Einheiten und Formelgrössen" aufzufordern, und es soll die Deutsche Bunsen-Gesellschaft zwei Vertreter zu den Beratungen über die Gründung dieses Ausschusses zuwählen. Aufgaben des Ausschusses wären:

1. Fortführung der vom Elektrotechnischen Verein begonnenen Arbeiten auf dem Gebiete der einheitlichen Formelzeichen (das Ergebnis der bisherigen Arbeit soll als Material überwiesen werden).
2. Einheitliche Benennung und Begriffsbestimmung der Formelgrössen.
3. Einheitliche Wahl, Benennung, Bezeichnung und Begriffsbestimmung von Einheiten.
4. Einheitliche Festsetzung der Zahlenwerte wichtiger Grössen.
5. Einheitliche Benennung technischer Gegenstände.

Herr Geheimrat Weinstein legt die Beschlüsse vor, welche eine Internationalisierung der Vorschriften über die chemischen Messgefässe bezweckt, und erbittet die Unterstützung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Auf dem VI. Internationalen Kongress in Rom ist es zu einer Einigung noch nicht gekommen, die Sektion I hat aber die Subkommission III der Internationalen Analysenkommission bevollmächtigt, ihre Arbeiten zu veröffentlichen, sobald sie sich geeinigt hat, und zwar ohne den nächsten Kongress in London 1909 abzuwarten.

Chemisch-technische Reichsanstalt. Es hat sich ein Komitee gebildet, um die Errichtung einer chemisch-technischen Reichsanstalt herbeizuführen. Der ständige Ausschuss unserer Gesellschaft hat in seiner Sitzung vom 16. Dezember 1905 beschlossen, diese Bestrebungen zu unterstützen; von den Herren Le Blanc, Elbs, Marquart, Goldschmidt, Foerster, von Miller, Rathenau ist an das vorbereitende Komitee das folgende ausführliche Schreiben gerichtet worden, in welchem besonders die Bedeutung der neuen Anstalt auch für die Ziele unserer Gesellschaft dargelegt wurde.

Von dem vorbereitenden Komitee zur Gründung einer chemischen Reichsanstalt ist der Deutschen Bunsen-Gesellschaft eine Denkschrift mit dem Ersuchen übersandt worden, ihre Stellungnahme zu der Gründung einer derartigen Anstalt zu kennzeichnen. Die Unterzeichneten sind von dem Vorstande der Gesellschaft mit dieser Aufgabe betraut worden und erlauben sich dementsprechend nachstehende Erklärung abzugeben:

Der Plan zur Gründung einer chemischen Reichsanstalt wird auf das wärmste begrüsst; er entspricht einem längst gehegten Wunsche der Wissenschaft und Industrie. Im allgemeinen sind die Zwecke der Anstalt sowie die wichtigsten Aufgaben, die ihrer harren, in der Denkschrift bereits so eingehend dargelegt worden, dass auch der Nichtfachmann daraus ersehen kann, wie notwendig die Errichtung der geplanten Reichsanstalt ist.

In Ergänzung der Denkschrift möchten wir es noch besonders zum Ausdrucke bringen, dass die genaue Kenntnis der physikalischen und chemischen Konstanten von reagierenden Stoffen, wie sie durch die chemische Reichsanstalt erreicht werden soll, nicht nur notwendig ist, um die chemische Wissenschaft im allgemeinen zu bereichern, sondern dass diese Kenntnis vielfach die Grundlage zur Verbesserung der chemischen Verfahren und daher zur Verbilligung der Produkte bildet, so dass die geplante chemische Reichsanstalt der ohnehin weit vorgeschrittenen deutschen Industrie einen weiteren Fortschritt ermöglichen wird.

Es dürfte ferner angezeigt sein, darauf hinzuweisen, dass sich nach den bisherigen Erfahrungen der Mangel an bewährten Analysenmethoden z. B. für kompliziert zusammengesetzte Erze bereits sehr unangenehm fühlbar gemacht hat. Analysen derartiger Erze, die von verschiedenen tüchtigen Chemikern ausgeführt wurden, wiesen öfters Unterschiede von mehreren Prozenten auf, so dass die Bewertung der Erze nach diesen Analysen vollständig illusorisch wird. Die Tatsache, dass in Deutschland ein für derartige Untersuchungen mit genügender Autorität ausgestattetes Institut, das als Schiedsrichter angerufen werden könnte, fehlt, hat den für die deutsche chemische Industrie gewiss unwürdigen Zustand hervorgerufen, dass deutsche Firmen durch vertragliche Verkaufsbedingungen gezwungen werden, die maassgebenden Analysen bei englischen Chemikern anfertigen zu lassen.

Ueber die Notwendigkeit der Errichtung einer chemischen Reichsanstalt dürfte aus den in der Denkschrift angegebenen und vorstehend ergänzten Gründen wohl kein Zweifel bestehen.

Die Frage, in welchem Bundesstaate und in welcher Stadt die chemische Reichsanstalt errichtet werden soll, ist in der Denkschrift offen gelassen.

Aus politischen Gründen erscheint es wünschenswert, nicht alle Reichsanstalten in Berlin zu errichten, sondern einige nach den verschiedenen Bundesstaaten zu verlegen, damit die vom Deutschen Reich geförderten kulturellen Einrichtungen den Bürgern der einzelnen Bundesstaaten möglichst allgemein zum Bewusstsein kommen. Zweifelsohne würde ein jeder Bundesstaat eine derartige, in seinem Lande errichtete Reichsanstalt gern finanziell unterstützen, wie dies z. B. durch das Königreich Bayern für das Deutsche Museum in hervorragendem Maasse geschehen ist. Auch jede grössere Stadt, in der die Errichtung einer solchen Reichsanstalt geplant würde, wird sicher gern hierfür bedeutende Opfer bringen, wie es die Stadt München durch Ueberlassung eines wertvollen Bauplatzes und Bereitstellung reichlicher Mittel für das Deutsche Museum getan hat.

Nichtsdestoweniger scheint uns der richtigste Platz für die in Frage kommende Anstalt Berlin zu sein,

und zwar vor allem deshalb, weil sich dort die physikalisch-technische Reichsanstalt, sowie andere für die Lösung naturwissenschaftlicher und technischer Aufgaben errichteten Institute befinden, mit denen sich in vielen Punkten ein Zusammengehen, bezw. eine Verständigung als wünschenswert erweisen wird.

Wir dürfen es deshalb aufs wärmste befürworten, dass eine chemische Reichsanstalt mit Unterstützung des Deutschen Reiches und des Königreichs Preussen, der Stadt Berlin und der chemischen Industrie in Berlin errichtet wird.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

(gez.) M. Le Blanc. K. Elbs. Marquart. Goldschmidt. F. Foerster. Dr. O. M. von Miller. W. Rathenau.

Kommission für die Frage der flüssigen Kristalle. Diese Kommission ist auf der Hauptversammlung in Karlsruhe angeregt und in der Sitzung des ständigen Ausschusses vom 16. Dezember 1905 beschlossen worden. Vorsitzender ist Herr Professor van't Hoff, Mitglieder sind die Herren Schenck, Tammann, Lehmann und Le Blanc. Der Kommission steht das Recht der Kooptation zu. Die durch den ständigen Ausschuss ernannten Mitglieder haben die Wahl angenommen. Die Kommission hat ihre Arbeiten begonnen und gedenkt sie bis zum Mai 1908 fortzusetzen.

1. Richtigsprechung der Rechnung für das Jahr 1905 und Entlastung des Herrn Schatzmeisters.

Der erste Punkt betrifft die Rechnung des Jahres 1905. Dieselbe liegt im Druck vor. Besonderes dazu zu erwähnen habe ich nicht. Sie ist von den Herren Dr. Bechhold und Heraeus geprüft worden. Die Herren werden Ihnen wahrscheinlich darüber berichten wollen. Ich frage aber schon vorher, ob einer der Herren eine Anfrage wegen der Abrechnung zu stellen hat? — Das ist nicht der Fall. Also wird Herr Dr. Bechhold vielleicht die Liebenswürdigkeit haben, über den Befund der Revision zu berichten.

Dr. **Bechhold**-Frankfurt a. M.: Herr Heraeus und ich haben die Bücher geprüft und haben sie in Ordnung gefunden. Ich bitte daher, Herrn Dr. Marquart Entlastung zu erteilen. — Ein Widerspruch erhebt sich nicht. — Die Entlastung ist somit erteilt.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Zu Punkt 2

Nachträgliche Bewilligung von 500 Mk. für die Förderung des römischen Kongresses zu Lasten der Rechnung für das Jahr 1906,

hat der Vorstand in seiner Sitzung am 16. Dezember 1905 beschlossen, für den Internationalen Kongress in Rom eine Summe von 1000 Mk. zur Verfügung zu stellen, zu Händen einer Kommission, bestehend aus den Herren Geheimrat Nernst, Geheimrat Böttinger und Professor Wagner.

Es sind bereits früher regelmässig Delegierte unseres Vereins zu den Kongressen gegangen, zu welchem Zwecke in einem besonderen Falle Mittel zur Verfügung gestellt wurden. In Anbetracht der weiten Reise und der dadurch entstehenden hohen Kosten hielten wir es auch diesmal für nötig, eine Reiseunterstützung zu gewähren. Dieselbe ist von der Kommission in der Höhe von 500 Mk. bewilligt worden, und wir möchten hierdurch nachträglich um Entlastung für diese ohne Ihre vorherige Genehmigung erfolgte Ausgabe bitten. — Erhebt sich Widerspruch? — Es erhebt sich kein Widerspruch. Die Sache ist also genehmigt.

3. Wir würden dann dazu übergehen müssen, für die Prüfung der Rechnung dieses Jahres, also zur Berichterstattung gelegentlich unserer nächsten Versammlung, Revisoren zu ernennen. Ich möchte bitten, hierzu Vorschläge zu machen.

Professor **Stavenhagen**-Berlin: Ich schlage vor, dieselben Herren Revisoren wiederzuwählen.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Es werden dieselben Herren vorgeschlagen, die im letzten Jahr Revisoren gewesen sind. Es waren das die Herren Dr. Bechhold und Heraeus. Sind die Anwesenden damit einverstanden, dass diese Herren wiedergewählt werden? (Rufe: Ja!) — Ich erkenne Ihre Zustimmung an.

Den ersten Teil von Punkt 4, Genehmigung des Vorschlages für 1907, insbesondere die Einstellung von Mitteln zur Verfügung des ständigen Ausschusses und für die Sammlung der bis jetzt bestimmten Elektrodenpotentiale, möchte ich für später zurückstellen, da wir bei Besprechung derselben auf andere Punkte zurückgreifen müssen.

In der Versammlung in Karlsruhe haben Sie sich mit der Frage der Zählung der Elektrodenpotentiale beschäftigt. Mit dieser Frage hat sich dann weiter die Maasseinheitenkommission befasst und ist zu dem Schluss gekommen, dass eine besondere Kommission eingesetzt werden sollte zur Sammlung der bisher bestehenden Elektrodenpotentiale. Der Ausschuss hat als Vorsitzenden dieser Kommission Herrn Professor Abegg ernannt und geglaubt, gleichzeitig für dessen Mitarbeiter eine Summe von 1000 Mk. zur Verfügung stellen zu sollen. Diese Summe ist in den Voranschlag eingestellt und ich bitte um Ihre Zustimmung dazu. (Die Zustimmung erfolgt.)

Ich frage nun noch an, ob Sie damit einverstanden sind, dass Herr Professor Abegg die Führung dieser Kommission übernimmt? (Zustimmung.) — Sie sind auch damit einverstanden.

Punkt 5 betrifft

die Ersatzwahlen zum ständigen Ausschuss.

Es scheiden turnusgemäss aus: die Herren Professor Le Blanc, Baurat von Miller und Dr. Rathenau. Ich schicke voraus, dass diese Herren wiederwählbar sind. Wenn keine Gegenvorschläge gemacht werden, so kann die Wahl per Akklamation vorgenommen werden. Ich möchte aber die Wahl nacheinander für jeden einzelnen der Herren vornehmen lassen.

Ich stelle also zunächst die Frage, ob Herr Professor Le Blanc wiedergewählt werden soll oder ob Gegenvorschläge gemacht werden? (Rufe: Wiederwahl!) — Es ist also die Wiederwahl des Herrn Professor Le Blanc genehmigt.

Ich frage dann, ob Sie Herrn Baurat von Miller auch wieder in den Ausschuss wählen wollen, oder ob Gegenvorschläge gemacht werden? — (Rufe: Wiederwahl!)

Der Dritte ist Herr Dr. Rathenau.

Aus der Mitte der Versammlung wird vorgeschlagen, an Stelle von Herrn Dr. Rathenau Herrn Dr. Liebenow in den Ausschuss zu wählen, der ja stets ausserordentlich lebhaftes Interesse für unsere Gesellschaft gezeigt hat, und sehr geeignet sein dürfte. (Beifall.)

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Es ist ein Gegenvorschlag gemacht, wir müssen deshalb die Wahl durch Stimmzettel vornehmen. (Ruf: Ich beantrage Akklamation für Liebenow!) — Es wird Akklamation gewünscht? (Allgemeine Zustimmung.) — Herr Dr. Liebenow ist also per Akklamation gewählt. Ich frage Sie, Herr Dr. Liebenow, ob Sie die Wahl annehmen?

Dr. **Liebenow**-Berlin: Es ist eine grosse Ehre für mich. Ich nehme sie sehr gern an.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Das ist sehr erfreulich.

Punkt 6:

Wahl von Mitgliedern in den Ausschuss für Formelzeichen u. s. w.

Es ist in allerletzter Zeit von dem Elektrotechnischen Verein in Berlin die Anfrage an uns ergangen, ob wir Delegierte zu dem allgemeinen Ausschuss für Einheiten und Formelgrössen entsenden wollen. Der Ausschluss hat geglaubt, diesem Wunsche Folge geben zu sollen, und schlägt Ihnen hierzu vor, die Herren Geheimrat Nernst und Professor Abegg zu wählen.

Das Nähere über die Sache finden Sie im gedruckten Bericht.

Sind die Herren damit einverstanden?

Professor **Abegg**-Breslau: Ich möchte nur hinzufügen, dass ich im Prinzip gegen eine Festsetzung von sehr vielen Formelzeichen bin. Wenn das kein Hinderungsgrund für die Wahl ist, bin ich gern bereit, sie anzunehmen.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Ich glaube nicht, dass das ein Hinderungsgrund ist. Sie können ja Ihren Standpunkt in den Sitzungen zum Ausdruck bringen; Sie sind in keiner Weise gebunden.

Punkt 7 betrifft:

Festsetzung von Ort und Zeit für die Hauptversammlung im Jahre 1907.

Für die Hauptversammlung für das Jahr 1907 schlägt der Ausschuss Ihnen Hamburg vor. Wir haben von Hamburg die liebenswürdige Zusage bekommen, dass wir dort tagen können und dass alles vorhanden ist, was uns die Tagung dort möglich macht.

Bevor ich Sie frage, ob Sie hiermit einverstanden sind, gebe ich Herrn Maass das Wort, der als Hamburger darum gebeten hat.

Verlagsbuchhändler **Maass**-Hamburg: Meine sehr geehrten Herren! Als Hamburger möchte ich meine Freude und Genugtuung darüber aussprechen, dass der Vorstand Ihnen für die nächstjährige Tagung Hamburg vorgeschlagen hat.

Ich bin weder offiziell, noch auch offiziös befugt, für Hamburg zu sprechen, aber aus der Kenntnis der Verhältnisse heraus kann ich die Versicherung geben, dass Sie in Hamburg jedenfalls sehr willkommen sein und eine gute Aufnahme finden werden.

Ich hoffe auch, dass Sie Gelegenheit haben werden, dort zu sehen, dass neben den kommerziellen Verhältnissen, die naturgemäss bei uns in erster Linie stehen, auch die wissenschaftlichen Interessen nicht vernachlässigt werden.

Ich bitte Sie, den Vorschlag des Vorstandes anzunehmen. (Beifall.)

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Die Versammlung hat den Vorschlag angenommen. Ich danke Herrn Maass für seine freundlichen Worte schon jetzt.

Die Zeit der Versammlung soll wiederum nach dem Vorschlag des Vorstandes in der zweiten Hälfte der Himmelfahrtswoche sein.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Habe ich recht gehört: die zweite Hälfte der Himmelfahrtswoche? Das, was ich zu sagen hatte, sollte sich gerade darauf erstrecken, ob es die erste oder die zweite Hälfte ist. Also die zweite Hälfte soll es sein (wird bejaht). — Dann ist mein Antrag erledigt.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Sollten durch unvorhergesehene Umstände irgendwelche Aenderungen nötig sein, bezüglich des Ortes, was ja wohl nicht anzunehmen ist, oder bezüglich der Zeit, so dürfen wir wohl um die Ermächtigung bitten, dementsprechend vorzugehen.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Dann möchte ich nur noch, wenn es noch ungewiss sein sollte, das Eine mitteilen. Mir ist von sehr vielen verschiedenen Seiten, namentlich aus den Kreisen der Hochschullehrer — und darunter sind sehr viele, die wir sehr gern hier begrüssen werden — gesagt worden, dass sie an unseren Versammlungen gern teilnehmen würden, wenn sie nicht mitten im Semester gezwungen würden, mehrere Tage von ihrem Berufsort abwesend zu sein. (Sehr richtig!) Da ist die zweite Hälfte der Himmelfahrtswoche jedenfalls das kleinere Uebel gegenüber der ersten Hälfte. Ich bitte, das auch mit in Rechnung zu ziehen. Es fällt vielen sehr schwer, sich während des Semesters loszumachen. (Beifall.)

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Dieselben Erwägungen haben bereits im Ausschuss Platz gegriffen. Es ist ja diesmal die Verlegung in die erste Hälfte nur deshalb notwendig geworden, weil übermorgen der Geburtstag Sr. Majestät des Königs von Sachsen ist und deshalb die Behörden und auch wohl die anderen Herren des Ortsausschusses nicht in dem Maasse, wie es erfreulicherweise der Fall ist, an unserer Versammlung hätten teilnehmen können. Auf jeden Fall soll aber für die Folge an der zweiten Hälfte festgehalten werden.

Wir hätten dann die

Genehmigung des Voranschlages,

Punkt 4, vorzunehmen. Der Voranschlag liegt Ihnen vor. Es sind darin die 1000 Mk. für die Maasseinheitenkommission eingesetzt, die Sie ja bereits bewilligt haben. Ausserdem haben wir aber in die Ausgaben noch einen Posten von 1000 Mk. zur Verfügung des Ausschusses eingestellt, um deren Genehmigung wir Sie bitten. Es hat sich in den letzten Jahren wiederholt herausgestellt, dass Ausgaben grösserer oder kleinerer Natur notwendig wurden, die sich vorher nicht übersehen liessen. Es ist ja auch meistens üblich, dass irgend eine Summe zur Verfügung des Vorstandes und Ausschusses bereit gehalten wird. Sie dürfen versichert sein, dass wir in bescheidenstem Maasse und nur in Notfällen davon Gebrauch machen werden, wie Sie ja auch sonst aus unseren Abrechnungen ersehen, dass wir strengste Sparsamkeit mit Rücksicht auf uns etwa später bevorstehende grössere Aufgaben walten lassen.

Etwas anderes habe ich zu dem Voranschlage nicht zu bemerken. — Ich frage, ob das Wort dazu gewünscht wird? — Das ist nicht der Fall.

Ich frage dann, ob Sie Ihre Zustimmung zu dem Voranschlage geben? (Wird bejaht.) — Der Voranschlag ist genehmigt.

Ich möchte Sie nun noch bitten, da Sie diese 1000 Mk. nunmehr bewilligt haben, noch nachträglich — es handelt sich hier um den Voranschlag für 1907, wie Sie wissen — auch für dieses Jahr 1000 Mk. dem Ausschuss zur Verfügung zu stellen, da unsere Kasse möglicherweise noch in diesem Jahre für besondere Zwecke in Anspruch genommen wird, worüber ich zum Schluss berichte. Sind Sie auch damit einverstanden? (Wird bejaht.)

8. Beschlussfassung über die Resolution in der Schulfrage.

In der Versammlung in Karlsruhe haben Sie sich mit der Frage der Stellung der Chemie im höheren Schulwesen befasst. Unser verehrter Geschäftsführer, Herr Professor Wagner, hat seiner Zeit Ihnen eine Resolution vorgelegt, die im Prinzip auch angenommen wurde. Indessen traten nachträglich noch einige kleine Bedenken auf, und Sie hielten es deshalb für zweck-

mässig, diese Sache nochmals an den Vorstand zur Beratung zurückzuverweisen.

Die Angelegenheit ist wiederholt im Schosse des Ausschusses besprochen worden, und wir sind heute in der Lage, Ihnen eine Resolution vorzulegen, die sich nur in ganz unwesentlichen Punkten von der früheren unterscheidet.

Vielleicht hat Herr Professor Wagner die Liebenswürdigkeit, die Resolution in der jetzigen Form vorzutragen.

Professor Dr. **Wagner**-Leipzig (liest): „Die Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betrachtet als nächstes äusseres Ziel des chemischen Schulunterrichtes die Einführung in die physikalischen Grundlagen der Lehre von den Stoffen, sowie den Hinweis auf die praktische Bedeutung der Stoffunterschiede und der Stoffwandlung, dies gegeben nicht in einer grösseren Zahl von Einzelkenntnissen, sondern in typischen Beispielen.

Sie wünscht die Ausdehnung eines solchen Unterrichts auch auf die Gymnasien, damit nicht weite und besonders führende Kreise des Volkes dieser Grundlage des Lebens und des nationalen Wohlstandes fremd gegenüberstehen. Als Voraussetzung dieser Ausdehnung des Unterrichts gilt aber, dass sie ohne Mehrbelastung der Schüler erreicht wird.

Sie fordert endlich für die Befähigung zum chemischen Unterricht den Nachweis einer solchen auch in der Physik, also mindestens für die zweite Stufe oder für mittlere Klassen."

Professor **Wegscheider**-Wien: Ich bemerke, dass ich mich mit dieser Fassung nicht ganz einverstanden erklären kann, und spreche dies aus, damit die Resolution nicht als einstimmig beschlossen erscheint. Mir erscheint als das Wesentliche, dass die Mitglieder anderer Berufe einen Begriff bekommen von unserer Formelsprache. Man kann sich mit einem andern über etwas Chemisches fast nicht verständigen, wenn er nicht ein Verständnis für chemische Formeln hat. Dieses Verständnis zu erzielen ist nach meiner Auffassung die wesentliche Aufgabe des Mittelschulunterrichts, und dieser Punkt ist nicht hervorgehoben.

Oberlehrer Dr. **Dörmer**-Hamburg: Dieser Auffassung des Herrn Vorredners möchte ich als Schulmann doch entschieden widersprechen. Die Formelsprache scheint mir nicht die Hauptsache des Schulunterrichts zu sein, sondern die Hauptsache scheint mir vor allen Dingen das Verständnis chemischer Vorgänge zu sein.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Ich möchte zwar, wenn es darauf ankommt, auch gegen die jetzige Fassung keinen Einspruch erheben. Aber wenn es möglich wäre, ohne das Aussehen der Einstimmigkeit zu stören, möchte ich folgendes Amendement erbitten. An Stelle der Worte „und der Stoffwandlung" möchte ich haben, „des Zusammenhanges zwischen Stoff- und Energiewandlung". Das ist auch gerade das, was mein Herr Vorredner eben hervorhob. Der schlimmste Mangel in der allgemeinen Bildung der Leute, die heute unsere Schulen verlassen, ist durchaus nicht nur der, dass sie meist gar nichts von Chemie wissen, sondern, dass sie auf den Schulen von der Chemie einen ganz falschen Begriff, etwa den einer Präparaten- oder Drogistenlehre und im besten Falle den einer Analysenkunst erhalten haben, mit einem Worte, dass sie oft sogar viel zu viel von einer veralteten mineralogisch-deskriptiven Chemie mit allem ihrem symbolischen Formelkram und gar nichts, aber auch rein gar nichts von ihrer modernen, lebendigen Bedeutung als der allgemeinen und rationellen Lehre vom stofflichen Geschehen wissen, die doch ohne Kenntnis ihres Zusammenhanges mit den anderen grossen Naturgesetzen, vor allem mit den Gesetzen der allgemeinen und physikalischen Chemie, z. B. mit der Lehre von der Energie und chemischen Verwandtschaft, undenkbar ist. Ich meine damit freilich nicht die angebliche sogen. Energielehre, wie sie an manchen Schulen mit dem schönen Schlagworte „Erhaltung der Kraft" erschöpft wird, wobei z. B. das Verständnis des zweiten Hauptsatzes als viel zu schwer und unerreichbar angesehen wird, obwohl derselbe doch z. B. für alle unsere Wärmekraftmaschinen und sehr viele allgemeinere und grossindustrielle Fragen grundlegend ist. Ich meine, der zweite Hauptsatz gilt nur deshalb als schwierig, weil er auf den Schulen nicht oder nur unverständlich gelehrt wird. Gerade aber die Chemie ist das beste Mittel, um z. B. den Begriff der freien Energie klar zu machen, der doch für alles natürliche Geschehen so fundamental ist. Natürlich darf man das nicht mit dem gelehrten Worte „Thermodynamik" von den Lehrern und Behörden verlangen. Aber z. B. die Beziehungen zwischen der Arbeitsfähigkeit eines chemischen Vorganges in einer galvanischen Kette und seiner Tendenz zu geschehen und die Umkehrung derselben durch Umkehrung des Stromes unter Arbeitsaufwand, der Satz vom kleinsten Zwange in seiner qualitativen Bedeutung für den Einfluss der Temperatur, des Druckes, der Konzentrationen, der jetzt auch Chemikern oft genug noch unklare Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w. sind so einfache Dinge, die ein richtiger Lehrer beinahe jedem Kinde klar machen kann. Man sollte sie daher in den Schulen lehren, denn sie sind für eine Weltanschauung unvergleichlich wichtiger und dem lernbegierigen Schüler viel anziehender, als die übliche trockene, formelgespickte, deskriptive Präparatenlehre und die paar Analysen, die man an manchen Schulen macht. Es kommt meines Erachtens nur auf die Anregung dazu an.

Ich würde nicht dafür sprechen, dass die Fassung der Resolution, wie sie jetzt ist, aufgehoben wird, wenn das Schwierigkeiten macht, aber ich möchte doch, dass vielleicht ein Amendement in Form der Erläuterung oder sonstwie hinzugefügt wird, dass man also unter „Stoffwandlung" nicht bloss den präparativen Begriff versteht, dass die Leute wissen, wenn ich Sauerstoff und Schwefeldioxyd zusammenbringe, entsteht Schwefeltrioxyd, sondern dass unter Wandlung z. B. auch verstanden wird: Wann tritt sie ein, was ist das dafür bestimmende, ihre freie Energie, wann kann der Vorgang Arbeit leisten, wovon hängt eine Geschwindigkeit ab?

Geheimrat Professor **Nernst**-Berlin: Ich weiss nicht, ob der Zweck unserer Resolution in allen Punkten verstanden worden ist. Ich möchte noch einige Erläuterungen dazu geben und hoffe, dass dann der jetzige Widerspruch zurückgezogen werden wird.

Es handelt sich gar nicht darum, Spezialvorschriften zu geben, wie der Unterricht in der Chemie behandelt werden soll, ob unter grösserer Betonung der Formelzeichen und dergleichen, oder mehr mit Rücksicht auf die begleitenden Wandlungen der Energie. Ich meine, das müssen wir den Gymnasiallehrern und der späteren Organisation dieses Unterrichtes überlassen.

Um was es sich aber handelt — und ich glaube, für diese Frage werden wir Ihre völlige Zustimmung gewinnen — ist folgendes: Es ist in den vorläufigen Vorschlägen einer von der Naturforscherversammlung eingesetzten Kommission [1]) die Anschauung vertreten worden, dass die Chemie an den Gymnasien gelehrt werden möchte als Appendix an die Mineralogie, ja,

---

1) Verhandlungen Deutscher Naturforscher und Aerzte, Meran, 1905, Teil I, S. 178 Vergl. auch den inzwischen erschienenen Aufsatz von C. Duisberg: Ueber den chemischen Hochschulunterricht für Lehramtskandidaten. Ztschr. f. angew. Chemie **19**, 1027 (1906).

an die biologischen Wissenschaften. Das, meine Herren, ist, glaube ich, ein Vorschlag, der uns kaum zeitgemäss erscheinen kann. Wir sind wohl alle überzeugt, dass die Chemie gemeinsam mit der Physik der Inbegriff ist jeder tieferen Kenntnis der uns umgebenden Erscheinungen.

Man könnte ja vielleicht so weit gehen und vorschlagen, auf dem Gymnasium Chemie und Physik überhaupt nicht zu trennen, eine Trennung, die aus mehr äusseren Gründen auf der Universität und im sonstigen höheren Unterricht ja nötig ist. Und der Zweck unserer Resolution ist eben, dafür zu sorgen, dass die Chemie in ihrer würdigen Weise vertreten wird an den Schulen, und das ist nur möglich, wenn der betreffende Lehrer auch wenigstens die Elemente der Physik kennt, nicht von Hause aus etwa Geologe oder Biologe ist und unter Umständen von Physik nichts versteht. Darüber sind wir doch wohl einig. Chemie, ohne Anlehnung an Physik betrieben, ist ebenso wenig etwas, wie ein Chemiker etwas ist, der von Physik gar nichts versteht.

Professor **Wagner**-Leipzig: Ich möchte Herrn Kollegen Bredig gegenüber erwähnen, dass ich vollständig mit seinen Anschauungen einverstanden bin, namentlich auch mit Bezug auf das, was er vom zweiten Hauptsatz gesagt hat.

Jedoch will ich mich nicht näher darüber aussprechen. Nur möchte ich sagen, dass er vielleicht zu wenig Gewicht legt auf die Stelle in der Resolution: „Die Einführung in die physikalischen Grundlagen der Lehre von den Stoffen."

Also ich möchte bitten, dass er seinen Vorschlag zurückzieht im Interesse der Vereinfachung. Vielleicht könnte man da ein einziges Wort einschalten, das die Sache noch klärt: „Als nächstes äusseres Ziel des chemischen Schulunterrichtes die Einführung in die physikalischen Grundlagen der Lehre von den Stoffen, sowie darauf gestützt den Hinweis auf die praktische Bedeutung", also dass das nicht nebeneinander steht, sondern dass der praktische Hinweis auf die Bedeutung sich stützt auf die Einführung der physikalischen Grundlagen.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Ich möchte nur kurz erwähnen: Ich habe eine ziemlich reiche Erfahrung von dem, was die Herren häufig auf die Universität und ins Leben mitbringen, und was überhaupt bei Fernerstehenden und auch noch von sehr vielen Chemikern irrigerweise unter physikalischer Chemie verstanden wird. Wenn hier steht: „In die physikalischen Grundlagen der Lehre von den Stoffen", so wird darunter lediglich verstanden werden: Wie hängt das spezifische Gewicht von der Formel ab oder der Brechungskoëffizient. Das sind gewiss nicht die Dinge, die wir hinein haben wollen, sondern die grossen Grundgesetze der chemischen Verwandtschaft, die Lehre vom Gleichgewicht und der Geschwindigkeit alles stofflichen Geschehens. Also wir müssen unsere Resolution so fassen, nicht, dass wir Spezialvorschsiften machen, aber dass man alles hineinlegen kann. Der Ausdruck „Stoffunterschiede und Stoffwandlung" scheint mir aber doch missverständlich und geradezu speziell im lediglich präparativen Sinne aufgefasst werden zu können.

Professor **Wagner**-Leipzig: Ich möchte doch darauf hinweisen, dass die Resolution der Schluss meines Vortrages auf der Karlsruher Versammlung ist und zu dem Karlsruher Vortrag gehört, und dass aus dem Karlsruher Vortrag wohl das deutlich hervorgeht, was Herr Kollege Bredig meint.

Professor **Wegscheider**-Wien: Ich möchte nur bemerken, dass mein Standpunkt von der Voraussetzung ausgeht, dass es uns Chemiker und Physiker nicht sehr interessieren kann, was unsere Hörer an chemischen Kenntnissen von der Mittelschule mitbringen — unsere Hörer lernen jedenfalls an der Hochschule das, was sie brauchen —, sondern es ist nur von Interesse nach meiner Meinung, dass diejenigen, welche nicht Chemie oder Physik studieren, die nötige chemische Bildung ins Leben mitbekommen, und gerade darum habe ich darauf Wert gelegt, dass diese Kreise auch jene Sprache kennen lernen, die sofort benutzt wird, wenn von chemischen Dingen die Rede ist.

Nachdem Geheimrat Nernst erklärt hat, dass eine genügende Pflege der Formelsprache durch diese Resolution keinesfalls ausgeschlossen werden soll, kann ich auch dafür stimmen.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Das meine ich auch nicht, dass wir Chemiker erzogen haben wollen, sondern ich meine, dass gerade solche allgemeinen Dinge, wie freie Energie, Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w., zur allgemeinen Bildung gehören, und deshalb will ich keine Chemiker dort erzogen haben, die nur, weiss Gott wieviel, Präparate und Reaktionsgleichungen wissen, aber nichts Allgemeines. Aber wir müssen den Schullehrern, die das nicht lehren wollen, können oder dürfen — und es gibt solche, wenn es auch hoffentlich nicht viele gibt — wenigstens das nehmen, dass sie sagen können: „Ihr verlangt ja in eurer Resolution auch nur die Stoffwandlung, von der Energiewandlung habt ihr ja gar nicht gesprochen; sogar die Bunsen-Gesellschaft verlangt das nicht." Das möchte ich vermeiden.

Ich will nicht die Einstimmigkeit hier stören, ich werde auch der Resolution zustimmen. Ich möchte aber, dass in diesen Verhandlungen noch als eine Ergänzung ausgesprochen wird, dass unter der Lehre von der Stoffwandlung auch der für ein Verständnis ganz unentbehrliche Zusammenhang zu den Energieumwandlungen verstanden wird, also dass das gewissermassen als Erläuterung noch in der Diskussion mit eingefügt wird. Wir wollen auf den Schulen nicht, wie es gerade heute leider viel zu viel geschieht, Analysen- und Präparatenmacher und Formelreiter erziehen, sondern Menschen, welche einen Begriff haben von den grossen allgemeinen Beziehungen der Stoffumwandlungen zu den anderen Kräften der Natur.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Die Meinungen scheinen jetzt so weit geklärt zu sein, dass wir zur Abstimmung schreiten können. Herr Wegscheider hat seinen Widerspruch aufgegeben. Es existiert also nur noch der Widerspruch des Herrn Professor Bredig. Wenn Sie wünschen, dass eine Aenderung vorgenommen wird, so möchte ich Sie bitten, das ganz kurz zu formulieren. Ich werde alsdann darüber abstimmen lassen.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Dann bitte ich, darüber abstimmen zu lassen; ich will es dann formulieren.

Dr. **Liebenow**-Berlin: Ich hatte Professor Bredig so verstanden, er wünsche nur eine Resolution in seinem Sinne als Ergänzung zu dieser. Während hier diese Resolution vollständig in dieser Weise zur Abstimmung kommen sollte, sollte die Versammlung ausserdem noch einen ergänzenden Beschluss fassen, damit niemand das Recht hat, zu sagen, die Deutsche Bunsen-Gesellschaft ist der Meinung, dass allein die Stoffwandlung gelehrt werden soll.

Professor **Bredig**-Heidelberg: Ich bin mit Herrn Liebenow vollständig einverstanden. Also es würde zu sagen sein: Diese Resolution, als solche, wie sie vorliegt, wird angenommen, und ausserdem würde die Bunsen-Gesellschaft als ihre Meinung, nur als Gesellschaft, nicht in Form dieser Resolution, aber doch vielleicht noch als Ergänzung betonen, dass unter Stoffwandlung auch die Beziehungen zur Energiewandlung zu verstehen sind.

Stellvertretender Vorsitzender Dr. **Marquart**-Cassel: Ich würde dann abstimmen lassen, und zwar zunächst über den weitergehenden Antrag des Herrn Professor Wagner, dass die Resolution ohne jeden Zusatz in dem von ihm gefassten Sinne zur Annahme kommt. Wer dafür ist, den bitte ich, die Hand zu erheben. (Geschieht.) — Ich bitte um die Gegenprobe, wer also dafür ist, dass ein Zusatz in dem Sinne des Herrn Professor Bredig gemacht wird, den bitte ich, die Hand zu erheben. (Geschieht.) — Also der erstere Antrag des Herrn Professor Wagner, dass die Resolution ohne jeden Zusatz angenommen wird, hat die Zustimmung erlangt.

Wir hätten dann als letzten Punkt 9:

den Anzeigenteil der Zeitschrift.

Meine Herren! Die Zeitschrift ist schon seit vielen Jahren das Schmerzenskind der Gesellschaft. Wir im Ausschuss betrachten es als unsere erste und vornehmste Aufgabe, die Zeitschrift zu fördern und hoch zu halten, aber leider versagen die finanziellen Mittel. Der Anzeigenteil wird immer geringer. Wir haben ja vor einigen Jahren einen Vertrag mit Scherl gemacht, wonach wir eine Garantiesumme von 5000 Mk. pro Jahr zu empfangen haben. Wir sind auf diese Weise gedeckt für die Dauer des Vertrages, die tatsächlichen Einnahmen aus der Zeitschrift sind aber nur gering. Nach Ablauf des Vertrages können wir deshalb dahin kommen, dass uns diese 5000 Mk. an dem Etat der Zeitschrift fehlen, und dann müssen wir uns fragen: was sollen wir weiter machen? Dann müssen wir die Zeitschrift entweder einschränken oder wir müssen auf andere Weise für Mittel und Wege sorgen, um das Fehlende herbeizuschaffen.

Wie sehr uns die Sache am Herzen liegt, mögen Sie daraus ersehen, dass wir gestern Abend nach der Theatervorstellung noch bis 12 Uhr über die Sache im Ausschuss beraten haben. Wir haben uns entschlossen, in allernächster Zeit noch einmal zusammenzukommen, nachdem der Redaktion Zeit gegeben worden ist, über die Sache nachzudenken, und nachdem auch mit Herrn Knapp eine Rücksprache genommen worden ist, und dann eventuell weitere Schritte zu beschliessen. Es könnte dann der Fall eintreten, dass wir uns genötigt sehen, weitere Mittel zu bewilligen, und zu dem Zweck möchten wir nötigenfalls den Dispositionsfonds von 1000 Mk., um dessen nachträgliche Bewilligung ich Sie gebeten hatte, dieses Jahr verwenden.

Ausserdem möchte ich aber an alle diejenigen, die sonst inserieren, also ich meine, an unsere Mitglieder, die Geschäftsleute sind, die Bitte richten, doch auch unsere Zeitschrift als Annoncenblatt zu benutzen. Nur dadurch, dass aus unseren Kreisen direkt die Anregung gegeben wird, dass man sieht, es wird annonciert, können wir weitere Leute dazu anreizen und weitere Annoncen gewinnen.

Ausserdem aber würde es sehr erfreulich sein, wenn bei etwaigen Bestellungen auf die Annoncen hin darauf verwiesen wird, dass die Bestellung eben erfolgt auf Grund der Annonce in der Zeitschrift. Es ist das eine Anregung für die Betreffenden, die Annonce weiter fortzusetzen.

Ich möchte also nun nochmals fragen, ob Sie die 1000 Mk. dem Vorstand in dem gedachten Sinne auch schon in diesem Jahr zur Verfügung stellen? (Zustimmung.)

Ich freue mich über Ihre Zustimmung und glaube damit den geschäftlichen Teil schliessen und den Vorsitz wieder an Herrn Geheimrat Nernst abtreten zu können.

Vorsitzender Geheimrat **Nernst**-Berlin: Indem ich den Vorsitz wieder übernehme, möchte ich zunächst die Gelegenheit ergreifen, Herrn Dr. Marquart für die ausserordentlich aufopfernde Leitung unserer, wie wir leider konstatieren müssen, unter Umständen etwas diffizilen Finanzen in Ihrem Namen den Dank auszusprechen. (Beifall.)

Dann bitte ich, noch eine ganz kurze Ergänzung zu dem Geschäftsbericht hinzufügen zu dürfen. Es sind inzwischen einige weitere Zuschriften eingelaufen, die ich doch kurz erwähnen möchte.

Seine Magnifizenz, der derzeitige Rektor der Universität Leipzig, Professor Seliger, hat uns ein ausführliches Schreiben gesandt, in welchem er in wärmster Weise seine herzlichsten Sympathieen für unsere Arbeiten zum Ausdruck bringt und sehr bedauert, dass er nicht persönlich hier hat anwesend sein können.

Dann haben wir bereits auf unsere gestrigen Telegramme zwei Antworten erhalten. Erstens einmal hat Herr Professor Nasini aus Padua zurücktelegraphiert:

„Ihnen und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft lebhaft dankend, erwidere ich freundliche Grüsse.

Nasini."

Dann haben wir ein Telegramm bekommen von unserem jüngsten Ehrenmitglied [1]) folgenden Wortlautes:

„Während ich ganz besonders bedauere, dass durch hiesige wichtige Sitzung der Eisenbahntarif-Kommission ich Ihrer diesjährigen Tagung beizuwohnen verhindert, überraschen, erfreuen und beehren Sie mich durch die Ernennung zum Ehrenmitglied Ihrer verehrlichen Gesellschaft. Empfangen Sie, hochgeehrte Herren, meinen innigsten und herzlichsten Dank für diese so hohe Auszeichnung, die ich nicht nur überaus hochschätze, sondern die ich als besonders vornehme Ehrung allzeitig wahrhaftig empfinden werde. Möge es mir noch lange vergönnt sein, an der Förderung Ihrer Aufgaben mitzuarbeiten und möge vor allem Ihre Gesellschaft immer weiter, lichtspendend in die noch unerforschten Erscheinungen der Natur eindringend, dieselbe aufklären und als Zierde der Wissenschaft weiter voranleuchten. Mit nochmaligem tiefempfundenen Dank und aufrichtiger Zuneigung Ihr immer getreuer Böttinger."

(Bravo.)

Meine Herren! Dann möchte ich noch einer Pflicht mich entledigen. Es ist gestern bei der etwas kurzen Uebersicht nicht betont worden der überaus traurige Verlust, den unsere Gesellschaft durch das frühe Hinscheiden von Professor Meyerhoffer erlitten hat. Herr Professor van't Hoff hat folgende Fassung vorgeschlagen für ein Telegramm an die Witwe von Professor Meyerhoffer:

„Die in Dresden versammelte Bunsen-Gesellschaft bringt ihre innige Teilnahme zum Ausdruck am schweren Verlust, den sowohl die Wissenschaft wie die vielen hier anwesenden Freunde Meyerhoffers durch sein allzu frühes Ableben erlitten.

van't Hoff. Nernst."

(Zustimmung.) — Ich danke Ihnen für die Zustimmung.

Nunmehr müssten wir wohl, ehe wir weiter in der wissenschaftlichen Tagung fortfahren, uns darüber schlüssig werden, wie wir dieselbe werden bewältigen können. Heute Vormittag wird sich das unmöglich erzwingen lassen, da wir in etwa 20 Minuten spätestens schliessen müssen. Wir haben noch Vorträge, die etwa eine Zeit von noch gut anderthalb Stunden erfordern. Ich möchte daher vorschlagen, dass nachmittags um 5 Uhr noch eine Sitzung stattfindet, und ich darf vielleicht gleich Herrn Professor van't Hoff bitten, heute Nachmittag den Vorsitz in der Sitzung zu übernehmen.

Auf Vorschlag aus der Versammlung wird beschlossen, die Sitzung auf $4\frac{1}{2}$ Uhr anzusetzen.

1) Von Herrn Professor Cannizzaro ist inzwischen brieflich an Herrn Geheimrat Nernst ebenfalls der wärmste Dank für die Ernennung zum Ehrenmitglied ausgesprochen.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Firma Th. Goldschmidt-Essen. D. R.-P. Nr. 172460, Kl. 12n. Patentiert vom 11. 10. 04 ab, ausgegeben 18. 6. 06. Verfahren zur Gewinnung farbloser **Zinkchloridlaugen** aus den durch organische Stoffe verunreinigten Abfall-Laugen. Die Reinigung durch Oxydationsmittel ist teuer, die Erhitzung auf Glühhitze ist schwierig, weil der Schmelze kein Gefässmaterial widersteht. Erfinder erwärmt das eingedampfte und wasserfreie $ZnCl_2$ auf etwa 300 bis 400°. Die hygroskopische Natur des $ZnCl_2$ im Verein mit der Temperatur bewirkt eine Zersetzung der organischen Stoffe, und es bleibt Kohle zurück, so dass nach dem Auflösen klare $ZnCl_2$-Lösung abfiltriert werden kann. H. D.

Hermann Schulze-Bernburg. D. R.-P. Nr. 172070, Kl. 12m. Patentiert vom 15. 9. 03 ab, ausgegeben am 14. 6. 06. Verfahren zur Herstellung von porösem **Baryumoxyd**. Das im elektrischen Lichtbogen geschmolzene BaO ist steinhart. Um es porös zu bekommen, wird das im Lichtbogen geschmolzene BaO in der Kugelmühle gemahlen, mit $Ba(NO_3)_2$ und Kohle innig gemischt und der strahlenden Wärme von Lichtbögen oder glühenden Widerstandskörpern ausgesetzt (88,5 Teile BaO, 10 Teile $Ba(NO_3)_2$ und 1,5 Teil Kohle). Explosionsartig treten Dämpfe von salpetriger Säure heraus, das Pulver bläht sich auf und wird porös. H. D.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Erich Müller-Dresden. D. R.-P. Nr. 127508, Kl. 12i. Patentiert vom 28. 8. 04 ab, ausgegeben am 18. 6. 06. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von **Natriumpersulfat** aus Natriumsulfat. Während $(NH_4)_2S_2O_8$ und $K_2S_2O_8$ sich leicht herstellen lassen, ist das wegen der Leichtlöslichkeit des $Na_2S_2O_8$ und der schwachen Oxydation an der Anode bei der Elektrolyse von Na_2SO_4 schwieriger. Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 behebt die Schwierigkeit. Es kommt darauf an, die Konzentration der HSO_4'- oder $NaSO_4'$-Ionen, die durch paarweisen Zusammentritt:

$$NaSO_4' + NaSO_4' + 2\oplus = Na_2S_2O_8$$

das Persulfat bilden, möglichst zu erhöhen. Durch Zusatz von SO_4''-Ionen wird die zweite Dissociation $NaSO_4' \rightleftarrows Na^{\cdot} + SO_4''$ zurückgedrängt, ausserdem erniedrigt die H_2SO_4 die Löslichkeit des $Na_2S_2O_8$. Reines Wasser nimmt 50% $Na_2S_2O_8$ auf, eine Lösung von 150 g Na_2SO_4 10 H_2O und 70 g konzentrierte H_2SO_4 nimmt nur 6% auf. Man kann so ohne Diaphragma arbeiten, da infolge der geringen Persulfatkonzentration die kathodische Reduktion, besonders bei hohen Stromdichten, klein ist.

Beispiel: 150 kg Na_2SO_4 10 aq wurden in 70 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst und davon 130 Liter mit einer Stromdichte von 0,2 Amp. pro Quadratcentimeter Anode und etwa 4 Amp. pro Quadratcentimeter Kathode bei 17° elektrolysiert.

Zeit nach Beginn in Minuten	Oxydation in Prozent	Reduktion in Prozent
30	59,5	1,5
60	60,9	2,8
120	61,2	6,3
165	61,6	6,5
400	57,6	11,4

Bei der Elektrolyse von einfachen Na_2SO_4-Lösungen beträgt die Ausbeute unter analogen Verhältnissen nur 20%. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 5. Juli 1906:

12c. D. 15050. Vorrichtung zum Auslaugen von Stoffen mittels Flüssigkeiten im Gegenstrom unter Hin- und Herbewegung der auszulaugenden Masse in der Auslaugeflüssigkeit H. Dessolier. Ténès, Algerien, und P. Régnier, Mustapha, Algerien. 27. 8. 04.

12e. F. 17122. Vorrichtung zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen oder Dämpfen, bei welcher die Flüssigkeit durch die Zentrifugalkraft gehoben und wagerecht zerstäubt wird. W. Feld, Hönningen a. Rh. 5. 1, 03.

12e. Sch. 25170. Einsatzkörper und deren Aufbau in Reaktionstürmen, Wärmeaustauschapparaten und ähnlichen Einrichtungen. R. Scherfenberg, Berlin-Schöneberg. 21. 2. 06.

12e. W. 24729. Verfahren zum innigen Mischen von Flüssigkeiten und Gasen. P. Winand, Köln a. Rh. 7. 11. 05.

12g. G. 20005. Verfahren zur Umwandlung schwer kristallisierbarer anorganischer chemischer Verbindungen in kristallisierte Form. W. Guertler, Göttingen. 4. 6. 04.

12k. F. 20852. Verfahren zur Gewinnung von Ammonium; Zus. z. Anm. F. 19764. W. Feld, Hönningen a. Rhein. 4. 11. 05.

12p. C. 13839. Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2,6-dioxyprimidinen. M. Conrad, Aschaffenburg. 20. 7. 05.

12p. F. 20430. Verfahren zur Darstellung von α-Alkyltetrahydroberberin. M. Freund, Frankfurt a. M. 21. 7. 05.

12q. F. 20115. Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-Naphtolsulfosäuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26. 4. 05.

21e. R. 22653. Galvanometer. J. Richard, Paris. 25. 4. 06.

21f. Z. 4769. Leuchtkörper für elektrisches Licht. Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Aerlin. 20. 1. 06.

21h. M. 28180. Verfahren zur elektrothermischen Metallbearbeitung mittels Wechselstromlichtbogens. V. Mitkevitch, St. Petersburg. 13. 9. 05.

Vom 9. Juli 1906:

12g. L. 22189. Verfahren zur Herstellung einer Platinkontaktmasse; Zus. z. Anm. Sch. 22198. G. Lüttgen, Berlin-Halensee. 12. 2. 06.

12i. W. 23366. Verfahren zur Darstellung von Baryumperkarbonat. Fa. E. Merck, Darmstadt. 2. 2. 05.

12o. K. 29850. Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 30. 6. 05.

12q. B. 37489. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der Formaldehydsulfoxylsäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22. 6. 04.

21e. L. 21614. Voltameter mit nach Art eines Aräometers beweglicher Elektrode. B. Loewenherz, Charlottenburg. 7. 10. 05.

22f. M. 26249. Verfahren zur Darstellung von Zinkhydroxyd. P. C. E. Meyer, Lyon. 15. 10. 04.

40a. M. 27753. Vorrichtung zur Abscheidung von Nickel aus Nickelkarbonyl. The Mond Nickel Company Limited, London. 28. 6. 05.

48a. V. 5846. Verfahren zur Herstellung der Kerne für die Erzeugung nahtloser Hohlkörper. F. A. Voelke, Tipton, V. St. A. 10. 1. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 5. Juli 1906:

12o. F. 19746. Verfahren zur Darstellung von Cyclocitrylidenessigsäure und ihrer Amide. 26. 10. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 9. Juli 1906:

12h. 174845. Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von Gasen. Elektricitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 4. 5. 05.

12i. 174736. Verfahren zur Konzentration verdünnter Salpetersäure. O. Dieffenbach, Darmstadt. 8. 9. 03.

12i. 174737. Verfahren zur Herstellung von Alkalinitriten aus den entsprechenden Nitraten. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 27. 11. 03.

12i. 174846. Verfahren zur Darstellung von Graphit; Zus. z. Pat. 112416. A. Frank, Charlottenburg. 3. 11. 04.

12i. 174847. Vorrichtung zum Absorbieren von Kohlensäure durch Pottaschelauge. J. Qurin, Berlin. 27. 5. 05.

12i. 174848. Verfahren zur Entfernung des Chlors aus Rohbrom. Kubierschky, Braunschweig. 25. 6. 05.

12m. 174698. Verfahren zur Gewinnung von reiner Tonerde und Alkalisilikat aus natürlichen Doppelsilikaten. G. Levi, Rom. 22. 6. 05.

12q. 174699. Verfahren zur Darstellung eines Dianthrachinonimids; Zus. z. Pat. 162824. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4. 1. 05.

21b. 174675. Verfahren zur Regenerierung elektrischer Sammler, die infolge von Verunreinigung (Sulfatation) oder Schrumpfung der wirksamen Massen oder aus anderen Gründen Kapazitätsschwund zeigen. C. Luckow, Köln a. Rh. 11. 5. 04.

21b. 174676. Elektrischer Sammler mit alkalischem Elektrolyten, dessen negative Polelektrode ein in dem Elektrolyten unlösliches, hochoxydierbares Metall als wirksame Masse aufweist. T. A. Edison, Llewellyn Park, County of Essex, V. St. A. 7. 1. 03.

32q. 174714. Verfahren zur Herstellung von Glasformen aus Graphit. I. J. Bronn, Wilmersdorf bei Berlin, und Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Wilmersdorf b. Berlin. 1. 7. 05.

40a. 174798. Verfahren und Vorrichtung zur mechanischen Entleerung von kalten oder erhitzten Tiegeln, Retorten und dergl. mittels eingeblasener Pressluft. Fonderies et Laminoirs de Biache Saint-Vaast Société Anonyme, Paris. 9. 2. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 1. Juli 1906, Einspruchsfrist bis 1. September 1906.

Kl. 21b. W. Gardiner, Chicago. Einrichtung zur Verbindnng der Leitungsdrähte mit den Elektroden elektrischer Batterieen, deren Zellen von einem gemeinsamen Behälter umschlossen werden, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ansatzstück des die gleichnamigen Elektroden jeder Zelle verbindenden und über dem Deckel der Zelle fortgesetzten Bügels von einem an der inneren Behälterwand befestigten und mit einer dem Ansatzstücke entsprechenden Aussparung versehenen Klotz aus Holz oder anderen geeigneten Stoffen umfasst wird, während die Spindel der Klemmschraube für den Leitungsdraht durch die Behälterwand, das Ansatzstück und den Klotz hindurchgeht.

Ungarn.

Ausgelegt am 2. Juni 1906, Einspruchsfrist bis 2. August 1906.

F. 1631. H. Femerling und F. W. Pörschke, Hamburg. Galvanisches Element mit aus Aluminiumchlorid bestehender Depolarisierungs- und Induktionsflüssigkeit.

SPRECHSAAL.

An die
Redaktion der „Zeitschrift für Elektrochemie"!

Gestatten Sie, dass ich auf die Zuschrift von Herrn Professor Heyn folgendes erwidere:

1. Es hat mir ferngelegen, mit der Besprechung von Guillets Buch die Verdienste von Geheimrat Martens um die Konstruktion von geeigneten Apparaten für die Metallmikroskopie auch nur irgendwie anzutasten; lediglich wollte ich ausdrücken, dass man aus dem betreffenden Werke auch andere Hilfsmittel, als die bei uns in Deutschland üblichen kennen lernen kann.

2. Bezüglich des „Sorbit" handelt es sich für mich lediglich um die Frage: Sehe ich, wo andere Forscher von dem Gefügebestandteil Sorbit sprechen, unter dem Mikroskope etwas anderes, als „undeutlich entwickelten Perlit, der noch etwas Härtungskohle enthält"? Wozu ein neuer Name, wenn man das Beobachtungsergebnis durch Bekanntes ausdrücken kann? Es sind dies freilich Ansichtssachen, doch haben mich diese Dinge in meiner Tätigkeit als Chemiker der Rheinischen Stahlwerke, woselbst ich auch Gelegenheit hatte, die Martensschen Apparate kenen zu lernen, in Anwendung auf das Problem der kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung (vergl. das erste Referat, diese Zeitschrift **1905**, 434) lange beschäftigt. Ich weiss nicht, ob Herr Professor Heyn meine damaligen Ausführungen gelesen hat.

3. Den Irrtum betreffs der γ-Form des Kohlenstoffes bitte ich zu entschuldigen; es war aber auch für den weniger Eingeweihten leicht ersichtlich, was gemeint war.

Cöthen i. Anhalt, den 8. Juli 1906.

Hochachtungsvoll
Dr. Emil Goecke.

BÜCHERSCHAU.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre, des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens, im Auftrage und mit Unterstützung mehrerer elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Borns, Breisig, Giebe, Hartenheim, Haupt, Martens, Nösselt, Sprenger und Stade herausgegeben von Dr. **Karl Strecker.** 19. Jahrgang, das Jahr 1905, 3. Heft, S. 509—778. Verlag von Julius Springer Berlin. Preis 7 Mk.

Wir können uns angesichts der häufigen Besprechungen dieser wertvollen Sammlung mit dem Hinweis auf das Erscheinen begnügen. H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften. Von Dr. Max Dittrich. Qualitative Analyse. 216 S. Verlag von Winter, Heidelberg. Preis geb. 5 Mk.

H. Blücher, Auskunftsbuch für die chemische Industrie. V./VI. Jahrgang. 1906—1907. 1270 S. Text mit 40 S. Tabellen. Verlag von G. Ziemsen, Berlin. Preis geb. 10 Mk.

Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie. Band III, 1. Teil: Die Elemente der III. Gruppe des periodischen Systems. 406 S. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. Subskriptionspreis 15 Mk., Einzelpreis 17 Mk., Einband 2 Mk.

Trans. Amer. Inst. of Mining Engineers, Vol. XXXVI. Verlag vom Institut, New York. 1906.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Atomgewichtskommission. Professor K. Seubert ist wegen Ueberhäufung mit Berufsgeschäften aus dem Kommissionsausschuss ausgetreten. An seine Stelle tritt Prof. Dr. W. Ostwald. Der Atomgewichtsausschuss besteht jetzt also aus F. W. Clarke, Th. E. Thorpe, H. Moissan und W. Ostwald.

Berlin. Prof. Dr. K. Freiherr v. Buchka wurde zum Geheimen Ober-Regierungsrat ernannt. — (Universität.) Der Direktor des physikalischen Instituts, Prof. Dr. Paul Drude, dessen Tod wir bereits S. 488 gemeldet haben, ist freiwillig aus dem Leben geschieden. Da mehrfache Anfragen über die Ursache an uns gelangten und die Tagespresse darüber offenbar unrichtige Kombinationen veröffentlicht hat, haben wir uns an der ihm wissenschaftlich am nächsten stehenden Stelle erkundigt. Weder seine Angehörigen und Freunde, noch auch seine Kollegen können den Fall begreifen. Sicherlich liegt Ueberarbeitung vor, dann aber eine nur durch zu grossen Pflichteifer entstandene. Da ihm beim Antritt seines Amtes alle Erleichterungen zugestanden wurden, die er vorschlug — gegen die damals erwogene Teilung der Professur verhielt er selber sich durchaus ablehnend — so müssen seine grossen wissenschaftlichen Ziele, denen er mit so vielem Erfolg nachging, zusammen mit einer Pflichttreue, die ihn zur Ablehnung aller Hilfe bei seinen Amtspflichten veranlasste, als wahrscheinlichste Ursache der Ueberarbeitung angenommen werden. — (Technische Hochschule.) Geh. Bergrat Prof. Dr. Hörmann starb im Alter von 70 Jahren. — (Gesundheitsamt.) Dr. G. Borries wurde zum technischen Hilfsarbeiter ernannt.

Bonn. Eine Kekulé-Stiftung von 31500 Mk. haben Schüler und Freunde des berühmten Gelehrten der Universität Bonn überwiesen; die Zinsen sollen jährlich einem jüngeren Forscher auf dem Gebiete der exakten Naturwissenschaften als Preis überwiesen werden.

Buenos Aires. Dr. F. Reichert wurde zum Professor der analytischen Chemie an der Universität ernannt.

Genf. Prof. Dr. C. Gräbe (Chemie) ist in den Ruhestand getreten; er wurde von der Universität zum Ehrenprofessor, „professeur honoraire", ernannt.

Mülhausen (Chemieschule). Zum Dozenten und Vorsteher des organischen Laboratoriums wurde Dr. R. Kahn-Frankfurt ernannt.

Paris. Der kürzlich verstorbene Baron de Rey hinterliess der Akademie der Wissenschaften 360000 Fr. Davon sollen 150000 Fr. einen alle fünf Jahre fälligen Preis von 20000 Fr. liefern, der von der Akademie demjenigen französischen Forscher zu verleihen ist, der durch seine Arbeiten die Physik am meisten gefördert hat.

Prag. Die deutsche Technische Hochschule feiert im November ihr 100jähriges Jubiläum.

Wien. Prof. Dr. H. von Gilm (Chemie und Technologie) starb im Alter von 76 Jahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 3. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1070. Baur, Dr. Emil, Halensee bei Berlin, Kronprinzendamm 7; durch J. H. van't Hoff.

„ 1071. Wegelius, Henrik, Helsingfors (Finnland), Boulevardgatan 6; durch G. Bredig.

Adressenänderungen.

Nr. 799. Marie, jetzt: Pougues-les-Eaux (Nievre). Villa Les Pris, Frankreich.

„ 873. Sack, jetzt: Arosa (Schweiz), Hotel Rhätia.

„ 1120. Müller, jetzt: Zürich, Villa Beau Regard. Olga-Strasse 2.

„ 1124. Fischer, jetzt: Aachen, Templergraben 57.

„ 1125. Moscicki, jetzt: Freiburg (Schweiz). 42 Gambach.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 27. Juli 1906. Nr. 30. (S. 509—524.)

EINIGE BEMERKUNGEN ÜBER DAS GESETZ DER UNABHÄNGIGEN WANDERUNG DER IONEN.

Von *Wilh. Palmaer.*

Das von Kohlrausch aufgestellte Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen kann in präziser und für verschiedene Rechnungen sehr zweckmässiger Form durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\Lambda = \gamma F(U + V) \qquad (1)$$

wo die Buchstaben ihre übliche Bedeutung haben:

Λ = die äquivalente Leitfähigkeit der Lösung;

γ = der Dissociationsgrad;

F = 96540 Coulombs;

U, V = die absoluten Geschwindigkeiten des Kations, bezw. des Anions (Geschwindigkeit in Centimetern pro Sekunde bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Centimeter).

Um dies Gesetz aus der Theorie der elektrolytischen Dissociation abzuleiten, kann man folgende Betrachtung benutzen, die zwar im Prinzip schon bekannten Ableitungen des Gesetzes ähnlich ist, aber doch vielleicht etwas anschaulicher erscheint. Ich habe seit mehreren Jahren diese Ableitung in meinen Vorlesungen benutzt.

Wenn

$\varkappa$ = die spezifische Leitfähigkeit der Lösung,

w_0 = der Widerstand eines Centimeterwürfels des Elektrolyten, in Ohm ausgedrückt,

so lautet bekanntlich die Definition der spezifischen Leitfähigkeit:

$$\varkappa = \frac{1}{w_0}.$$

Wir betrachten einen Centimeterwürfel der Lösung (siehe Fig. 181). Wenn das Potentialgefälle innerhalb des Elektrolyten e Volt beträgt — also abgesehen von plötzlichen Spannungsabfällen an den Elektroden — und wenn der Strom an zwei entgegengesetzten Seiten des Würfels ein- und austritt, so ist, nach dem Ohmschen Gesetz, die Stromstärke $i = \frac{e}{w_0}$. Setzen wir $e = 1$ Volt, so wird:

$$i = \frac{1}{w_0} = \varkappa,$$

d. h. die spezifische Leitfähigkeit ist gleich der Elektrizitätsmenge, die in 1 Sekunde durch den Centimeterwürfel passiert, wenn das Potentialgefälle im Elektrolyten 1 Volt beträgt. In einer sehr kurzen Zeit, dt'', passiert dann die Elektrizitätsmenge $\varkappa\, dt$.

a) Der Elektrolyt besteht aus zwei einwertigen Ionen und enthält η Grammäquivalente pro Kubikcentimeter. Die Kationen legen dann in dt Sekunden den Weg $U dt$ cm, und die Anionen $V dt$ cm zurück. Wir legen eine Fläche $ABCD$ im Innern des Würfels senkrecht zur Richtung des Stromes.

Wenn $DM = U dt$ cm ist, so haben alle in der Schicht AL befindlichen Kationen in der Zeit dt'' die Fläche $ABCD$ in der Richtung nach der Kathode passiert und wenn $DH = V dt$ cm ist, so haben in derselben Zeit alle

Fig. 181.

in der Schicht AG befindlichen Anionen die Fläche $ABCD$ in der entgegengesetzten Richtung passiert. Die totale durchgegangene Elektrizitätsmenge wird dann, da der Transport einer gewissen Menge positiver Elektrizität in einer Richtung äquivalent ist mit dem Transport derselben Menge negativer Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung:

$$\varkappa\, dt = U dt \cdot \gamma \eta \cdot F + V dt \cdot \gamma \eta \cdot F$$

oder:

$$\varkappa = F \cdot \gamma \eta (U + V)$$

woraus folgt:

$$F\gamma(U + V) = \frac{\varkappa}{\eta} = \Lambda,$$

nach der Definition der äquivalenten Leitfähigkeit.

b) Die Formel des Elektrolyten ist allgemein $X_p Y_q$ und davon sind μ Gramm-Moleküle pro Kubikcentimeter enthalten.

Der Elektrolyt wird also bei der Dissociation in p Stück q-wertige Kationen und q Stück p-wertige Anionen gespalten:

$$\overset{++\cdots(q)}{X},\ \overset{++\cdots(q)}{X}\ldots(p);\quad \overset{--\cdots(p)}{Y},\ \overset{--\cdots(p)}{Y}\ldots(q)$$

Die während der Zeit dt'' durchgeflossene Elektrizitätsmenge wird nun:

$$\varkappa\, dt'' = U dt \cdot p\gamma\mu \cdot qF + V dt \cdot q\gamma\mu \cdot pF$$

oder

$$\varkappa = pq\mu \cdot F\gamma(U + V).$$

Nun ist aber $pq\mu = \eta =$ die Anzahl Grammäquivalente pro Kubikcentimeter (vergl. z. B. $Fe_2(SO_4)_3$, wo $p = 2$, $q = 3$ und wo für $\mu = 1$, $\eta = 6 = p \cdot q \cdot \mu$ ist u. s. w.); also bekommen wir:

$$\varkappa = \eta \cdot F\gamma(U + V)$$

oder

$$F\gamma(U + V) = \frac{\varkappa}{\eta} = \Lambda.$$

Mit u und v (relative Wanderungsgeschwindigkeiten oder äquivalente Leitfähigkeiten der Ionen) bezeichnet man bekanntlich zwei Grössen, die wir durch folgende Bedingungen definieren wollen:

$$\frac{u}{v} = \frac{U}{V} \text{ und } u = F \cdot U,\ v = F \cdot V.$$

Wir bekommen dann:

$$\Lambda = \gamma(u + v) \text{ und } \Lambda_\infty = u + v. \qquad (1\text{a})$$

Des weiteren erinnern wir an die bekannten Gleichungen:

$$u = n \cdot \Lambda_\infty \text{ und } v = (1 - n)\Lambda_\infty, \qquad (2)$$

wo n und $1 - n$ die Ueberführungszahlen des Kations, bezw. Anions bedeuten.

Zum Obigen möchte ich einige Bemerkungen anfügen.

1. Das Gesetz, das wir hier als Kohlrauschs bezeichnet haben, ist bekanntlich von Kohlrausch selbst nur in der Form ausgesprochen worden, dass die äquivalente Leitfähigkeit sich aus zwei Summanden zusammensetzt, einem für das Kation und einem für das Anion. So wird das Gesetz neuerdings von Kohlrausch folgendermaassen formuliert[1]):

$$\Lambda = l_K + l_A.$$

Die Bedeutung von l_K und l_A ist nach obigem offenbar:

$$l_K = \gamma u;\ l_A = \gamma v.$$

Auf den Dissociationsgrad ist also von Kohlrausch nicht Rücksicht genommen und l_K und l_A (die „Beweglichkeiten" nach Kohlrausch) sind variable Grössen, die vom Dissociationsgrad abhängen.

2. In der exakten Form (1 a) findet man das Gesetz z. B. bei Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 363ff., aber nur für Elektrolyte mit zwei einwertigen Ionen abgeleitet und ausgesprochen. Nach obigem gilt es aber in derselben Formulierung für jeden Elektrolyt, der bei der Dissociation nur zwei Ionengattungen liefert. Für Elektrolyte mit mehr als zwei Ionengattungen (z. B. $NaHSO_4$) muss das Gesetz offenbar modifiziert werden; dies ist aber leicht durchzuführen.

3. In der Form

$$\varkappa = \gamma\eta(u + v) \qquad (1\text{b})$$

eignet sich die Formel gut für praktische Berechnungen des Widerstandes $\left(w_o = \frac{1}{\varkappa}\right)$ von Elektrolyten. Man würde für Ueberschlagrechnungen auskommen mit einer Tabelle über u und v, die schon vorhanden ist, und einer Tabelle über γ bei einigen typischen Salzen in verschiedenen Konzentrationen, die leicht zusammengestellt werden kann. Es wird hierbei allerdings einige Unsicherheit betreffend der Richtigkeit des angenommenen Wertes von γ bestehen. Dies Verfahren hat aber jedenfalls den Vorteil, dass man weiss, wo die Unsicherheit steckt, und dass man öfters über die möglichen Fehlergrenzen Gewissheit hat. Kohlrausch und Holborn führen in ihrem hochgeschätzten Werke (a. a. O., S. 103) für praktische Rechnungen die Formel $\Lambda = l_K + l_A$ an, wo l_K und l_A die oben erwähnte Bedeutung hat. In Tabelle 8 desselben Werkes werden l_K und l_A für verschiedene Ionen und verschiedene Konzentrationen aufgeführt, aber dies führt in gewissen Fällen zu ganz unrichtigen Resultaten, die für einen unkritischen Rechner verhängnisvoll sein können. So wäre nach dieser Tabelle für 0,1 n. Essigsäure

$$\Lambda = 296 + 26{,}4 = 332{,}4 \text{ oder } \varkappa = 0{,}03324,$$

während die richtigen Werte sind

$$\Lambda = 4{,}6 \text{ und } \varkappa = 0{,}00046!$$

Die Ursache solcher Abweichungen ist offenbar einfach, dass schwache Säuren und Basen sowie Salze mehrwertiger Säuren und Basen andere (niedrigere) Dissociationsgrade für dieselbe Konzentration aufweisen, als die Salze einwertiger Säuren mit einwertigen Basen. Es wird immer etwas gefährlich sein, Tabellen zu benutzen, wo $l_K = \gamma u$ und $l_A = \gamma v$ aufgeführt sind.

4. Zur Ableitung der bekannten Formel

$$\frac{u}{v} = \frac{n}{1 - n} \qquad (3)$$

kann man sich einer sehr ähnlichen Betrachtungsweise mit Vorteil bedienen.

5. Die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen werden in sehr durchsichtiger Weise erhalten, wenn man bei der Darstellung des Gegenstandes folgenden Weg benutzt. Es werden zunächst u und v nur als zwei Grössen definiert, die den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen proportional sind, also

$$\frac{u}{v} = \frac{U}{V}$$

---

1) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 101 (1898).

Dann wird Formel (3) begründet und — in obiger Weise — Formel (1). Nunmehr wird für u und v auch die Bedingung $u = FU$ und $v = FV$ eingeführt, wodurch die Formel (1a) erhalten wird und, mit Hilfe von (3), auch die Formel (2):

$$u = n \cdot \Lambda_\infty \text{ und } v = (1 - n) \cdot \Lambda_\infty,$$

wonach u und v aus den experimentell ermittelten Ueberführungszahlen sowie Λ_∞ berechnet werden können. Dann hat man einfach:

$$U = \frac{u}{F};\ V = \frac{v}{F}.$$

So ist z. B. für KCl gefunden $\Lambda_\infty = 131$ und $n = 0{,}497$, wonach

$$u_{Ka} = n \cdot \Lambda_\infty = 0{,}497 \cdot 131 = 65{,}1$$

und

$$U_{Ka} = \frac{65{,}1}{96540} = 0{,}00067 \text{ cm/sec.}$$

Ich glaube auf diese äusserst einfache Ableitung der absoluten Geschwindigkeiten der Ionen aufmerksam machen zu müssen, da ein Bedürfnis für eine solche einfache Ableitung vorhanden zu sein scheint[1]).

1) Vergl. z. B. L. Bruner, Z. f. Elektroch. **12**, 188 (1906).

EIN MODELL UND EIN VERSUCH ZUR DEMONSTRATION DER KONZENTRATIONSÄNDERUNGEN WÄHREND DER ELEKTROLYSE.

Von *Wilh. Palmaer*.

Um die relativen und absoluten Geschwindigkeiten der Ionen zu bestimmen, muss man ja die sogen. Ueberführungszahlen kennen, die zuerst von Hittorf durch Untersuchung der Konzentrationsänderungen im Elektrolyten während des Stromdurchganges bestimmt wurden. Um diese Konzentrationsänderungen zu veranschaulichen, sind in den letzten Jahren eine Reihe von Modellen vorgeschlagen worden[1]); ich glaube jedoch, dass das hier beschriebene Modell wegen seiner Einfachheit und Anschaulichkeit erwähnt zu werden verdient.

Zu dem Apparate braucht man 36 weisse und 36 schwarze Holzkugeln von etwa 2 cm Durchmesser. Diese werden in genau gleichem Abstande von etwa 6 cm zwischen den Mittelpunkten auf vier starken Eisendrähten (I, II, III, IV) befestigt, je 18 weisse oder schwarze Kugeln auf jeden Draht. Sechs schwarze Kugeln auf Draht I (a—f) und sechs weisse Kugeln auf Draht II (a—f) sind mit einer Bohrung versehen (vergl. Fig. 182, wo die Kugeln durchgeschnitten sind). Die vier Eisendrähte ruhen auf kleinen Haken (h), die in vier Holzständern A, B, C, D befestigt sind, die wiederum in der Holzlatte L eingesetzt sind. Zwischen A und B, B und C, C und D befinden sich an jedem Eisendraht je sechs weisse, bezw. schwarze Kugeln. A mag die Anode vorstellen und D die Kathode, was durch daran befestigte Papierscheiben mit +-, bezw. —-Zeichen markiert werden mag. B und C repräsentieren zwei die elektrolytische Zelle senkrecht schneidende Ebenen, wodurch dieselbe in drei Räume geteilt wird: Anodenraum (A—B), Mittelraum (B—C) und Kathodenraum (C—D).

Fig. 182.

Die Drähte III und IV werden bei der Demonstration in Ruhe gelassen, um den ursprünglichen Zustand des Elektrolyten zu markieren.

Wir setzen als bekannt voraus, dass die Ionen sich im allgemeinen mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Wir stellen uns Salz-

1) E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 589 (1900); F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 559 (1900); Lash Miller und Kenrick, Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 440 (1900); Steele, Z. f. Elektroch. **7**, 729 (1901); vergl. auch Jahrb. f. Elektroch. **7**, 15 (1900).

säure als Elektrolyt vor und wir nehmen an, dass die Wasserstoffionen, die durch die weissen Kugeln repräsentiert werden mögen, sich fünfmal schneller als die durch schwarze Kugeln repräsentierten Chlorionen bewegen, was in der Tat der Wirklichkeit nahe entspricht.

Wenn der Strom geschlossen wird, fängt die Bewegung der Ionen bekanntlich überall gleichzeitig mit konstanter Geschwindigkeit an. Um die Bewegung der Chlorionen zu veranschaulichen, verschieben wir den Draht I um einen Schritt (= Abstand zwischen zwei Kugeln) nach der Anode hin, also nach links. Das überschüssige Chlorion *Ia* in *AB* wird entladen und ausgeschieden; es wird dies durch Einsetzen eines Holzsplitters in der Bohrung der Kugel *Ia* markiert. Gleichzeitig wird aber das Wasserstoffion *IIa* in *CD* überschüssig; es wird also, den Forderungen des Faradayschen Gesetzes entsprechend, entladen und markiert. Die Veränderung wird durch Fig. 183 verdeutlicht.

Fig. 183.

Wenn die Chlorionen einen Schritt nach der Anode hin sich bewegt haben, sollen aber die Wasserstoffionen, nach unserer Annahme, sich fünf Schritte nach der Kathode hin bewegen. Wir verschieben also den Draht II fünf Schritte nach rechts, und markieren mit Splittern die überschüssigen an *D* entladenen Wasserstoffionen II *b*, *c*, *d*, *e*, *f* und ebenso die im Anodenraum hinterlassenen und entladenen Chlorionen I *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, wonach die Anordnung folgendes Aussehen hat (Fig. 184).

Fig. 184.

Indem wir bemerken, dass das Modell, um der Wirklichkeit auch bei sehr geringem Elektrodenabstande zu entsprechen, ungeheuer verlängert werden müsste, und dass ein Abstand von fünf Ionenabständen in der Wirklichkeit sehr klein ist, so dass wir unbedenklich annehmen können, dass auch die Ionen, die sich fünf Schritte von der Elektrode befinden, unmittelbar entladen werden, und dass übrigens die Diffusion und Konvektion innerhalb des Anoden-, bezw. Kathodenraumes ohne Belang sind, sofern nur nicht Diffusion von der Zwischenschicht in merklichem Maasse stattfindet, so beobachten wir:

1. dass an jeder Elektrode äquivalente Elektrizitätsmengen (6 *H*, bezw. 6 *Cl*) ausgeschieden worden sind, dem Faradayschen Gesetz entsprechend;

2. dass also die Lösung 6 Mol *HCl* verloren hat;

3. dass die Zwischenschicht ungeändert geblieben ist;

4. dass der Verlust von *HCl* sich ungleichmässig verteilt hat, indem der Anodenraum 5 Mol *HCl* verloren hat und der Kathodenraum nur 1 Mol *HCl*; die Verluste verhalten sich wie 5 : 1, oder wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu der des Anions (nach unserer oben gemachten Annahme).

In diesem speziellen Falle haben wir also folgendes demonstriert: wenn bei der Elektrolyse die beiden Bestandteile des Elektrolyten aus der Lösung entfernt werden, so verteilt sich der Verlust an Elektrolyt so, dass der Verlust an Elektrolyt im Anodenraum (*a*) sich zum Verlust im Kathodenraum (*k*) verhält wie die

Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu der des Anions oder $\frac{a}{k} = \frac{u}{v} = \frac{U}{V}$.

Diese Formel kann bekanntlich leicht verallgemeinert werden, so dass sie alle Fälle von Elektrolysen umfasst, wobei die beiden Ionen aus der Lösung abgeschieden werden. Darauf soll jedoch hier nicht eingegangen werden.

Ich möchte nun auch einen Versuch beschreiben, durch den die betreffenden Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse der Salzsäure demonstriert werden.

Ein **U**-förmiges Glasrohr von 5 mm innerem Durchmesser und etwa 70 cm Höhe der Schenkel wird mit etwa vierfach normaler Salzsäure bis *a* gefüllt. In den einen Schenkel wird als Kathode ein Platindraht von etwa 35 cm Länge gesteckt und in den anderen Schenkel ein als Anode dienender Silberdraht von derselben Länge. Dann wird mit einer Spannung von etwa 100 Volt elektrolysiert. Es scheidet sich am Platin Wasserstoff aus, an der Silberanode bildet sich Chlorsilber (eine Platinanode ist weniger verwendbar, weil dadurch Chlor in die Flüssigkeit kommt und das spezifische Gewicht der Anodenflüssigkeit erhöht). An einem blanken Silberdraht entweicht etwas Chlor; am besten wirkt ein schon benutzter Silberdraht, welcher, nachdem das von einem vorhergehenden Versuche stammende Chlorsilber abgeschabt worden ist, eine rauhe Oberfläche darbietet. Die Stromstärke beträgt anfangs etwa 0,02 Amp.; nachdem die Anode mit Chlorsilber bedeckt worden ist, geht sie auf etwa 0,015 Amp. herab. Man beobachtet, wenn man nach 5 Minuten den Strom unterbricht, dass die Flüssigkeit im Anodenschenkel etwa 4 mm höher steht als im Kathodenschenkel, wie durch die gestrichelten Linien in der Fig. 185 angedeutet; nach 15 Minuten beträgt die Differenz etwa 6 mm. Es ist also die Anodenflüssigkeit spezifisch leichter geworden, was darauf beruht, dass sie mehr Chlorwasserstoff als die Kathodenflüssigkeit verloren hat.

Pt — + Ag
a
70 cm
4 n Hcl

Fig. 185.

EINE DER REGEL VON TROUTON FÜR DIE LATENTE VERDAMPFUNGSWÄRME ANALOGE REGEL FÜR DIE KAPILLAREN ERSCHEINUNGEN.

Von Professor *Wl. Kistiakowsky.*

In einer Untersuchung: „Ueber den Zusammenhang zwischen den Koëffizienten, welche die Eigenschaften der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt bestimmen[1]" bin ich bei Gelegenheit der Diskussion der theoretischen Beziehungen zwischen latenter Verdampfungswärme und kapillarer Steighöhe zum Schluss gekommen, dass für die kapillare Steighöhe eine Regelmässigkeit analog der Regel von Trouton bestehen muss[2].

Es hat sich nämlich ergeben, dass bei dem Siedepunkt der Flüssigkeit $a^{II} \cdot M = Ks \cdot T_B$ ist, analog der Troutonschen Regel $\lambda \cdot M = Trt \cdot T_B$ (a^{II} ist die Poissonsche Kapillarkonstante, das ist die auf ein Rohr mit dem Radius Eins bezogene Steighöhe, in diesem Falle beim Siedepunkt, M das Molekulargewicht, T_B Siedetemperatur nach absoluter Skala; λ latente Verdampfungswärme, Ks und Trt Konstanten). Diese Folgerung wurde durch Experimentaldaten vollkommen bestätigt, wie Tabelle 1 zeigt. Es ist nicht recht einzusehen, warum diese einfache Regelmässigkeit bis heute noch nicht bemerkt worden war. Es bleibt als einzige Erklärung, dass der unglückliche Vorschlag von Mendelejew, den Ausdruck $\frac{a^{II}}{M}$ („gehobene Molekülzahl") zu studieren, auf diesem Gebiet hemmend gewirkt hat. R. Schiff[1]) hat der Grösse $\frac{a^{II} s}{M}$ [2]) einige Seiten seiner bekannten Untersuchungen „Ueber Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt" gewidmet, doch hätte es gerade einer Multiplikation mit M bedurft, um eine Konstanz des Ausdruckes $\frac{a^{II} \cdot M}{T_B}$ für die Mehrzahl der Flüssigkeiten zu konstatieren, nämlich für diejenigen Flüssigkeiten, welche wir jetzt zu den nicht associierten zählen.

Man kann für unassociierte Flüssigkeiten $a^{II} \cdot M = 0{,}0116\, T_B$ setzen (Tabelle 1). Beim Vergleich dieser Formel mit der Troutonschen

---

1) Wl. Kistiakowsky, Sur les corrélations entre les coëfficients qui déterminent les proprietés des liquides à leurs températures d'ebullition. Annales de l'Institut Polytechnique de St. Petersburg **1**, 424 bis 454 (1904).

2) Dabei ist nötig, vorauszusetzen, dass $\frac{\gamma}{K}$ = konst.; γ ist die Kapillaritätskonstante, K der Molekulardruck.

1) Ann. **223**, 47 bis 106 (1884).
2) s = spezifisches Gewicht.

für unassociierte Flüssigkeiten $\lambda \cdot M = 21 \cdot T_B$ sieht man, dass sie sich bloss durch den Zahlenwert der Konstanten und durch eine der in sie eingehenden Grössen unterscheiden.

Tabelle 1.

Für Gleichung $a^{II} \cdot M = Ks \cdot T_B$.

	$a^{II} \cdot 10^2$	M	T_B	$Ks \cdot 10^2$
Nach Schiff[1])				
Paraldehyd ($C_6H_{12}O_3$)	3,53	132	397	1,17
Hexan, norm.	4,514	86	341	1,14
Diisobutyl	3,909	114	380,4	1,17
Diisoamyl	3,579	142	432,1	1,18
Caprylen	4,080	112	397,6	1,15
Diallyl	4,627	82	331,4	1,14
Toluol	4,746	92	382,8	1,14
o-Xylol	4,437	106	414,1	1,14
Aethylbenzol	4,495	106	408,9	1,17
Propylbenzol, norm.	4,219	120	431,7	1,17
Aethyltoluol	4,184	120	434,8	1,16
Mesithylen	4,085	120	438	1,12
Cymol	3,839	134	449,2	1,15
Chloroform	3,150	119,5	333,6	1,13
Aethylenchlorid	4,198	99	356,3	1,17
Aethylidenchlorid	3,684	99	330,0	1,11
Amylen	4,852	70	309,8	1,10
Propylchlorid	4,359	78,5	320	1,07
Nach Ramsay[2])				
Benzol	5,133	78	353	1,13
Chlorbenzol	4,120	112,5	405	1,14
Aethylenbromid	2,508	188	404	1,17
Chloroform	3,038	119,5	335	1,08
Toluol	4,644	92	383,3	1,12
Piperidin	5,098	85	379	1,14
Tetrachlorkohlenstoff	2,669	154	350	1,17
Essigsaures Aethyl	4,606	88	350	1,16
Aethyläther	4,336	74	307,5	1,04
Schwefelkohlenstoff	4,902	76	319,2	1,17
Stickstoffperoxyd	3,715	92	295	1,16
Normaloktan	3,805	114	398	1,12
Jodäthyl	2,576	156	344	1,17
Anilin	5,691	93	457	1,16
Phosphorchlorür	2,963	137,5	349	1,16
Sulfurylchlorid	2,84	135	343	1,12
Thionylchlorid	3,05	119	355	1,03
Nickelkarbonyl	1,88	171	317	1,01
Nach Wl. Kistiakowsky[3])				
Zinnchlorid	1,76	260	387	1,19
Allylbromid	3,14	121	344	1,11
Aethylbenzol	4,43	106	407	1,16
Diisobutylen	3,90	112	376	1,16
Caprylen	3,90	140	395	1,12
Vinyltrimethylen[4])	5,11	68	313	1,11
Methylpentamethylen[5])	4,69	84	345	1,14
Methylhexamethylen	4,47	98	374	1,17
1,1-Dimethylhexamethylen	4,10	112	387	1,19
Menthan	3,68	140	442	1,17
Hexan, norm.	4,37	84	342	1,17
			Im Mittel	1,16

1) Ann. **223**, 104 bis 105 (1884).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893). Die Zahlen für a^{II} sind teilweise durch Extrapolation erhalten.

3) Journ. russ. Phys. Chem. Ges. **34**, 70 (1902) und Anal de l'Inst. Polyt. de St. Petersburg **1**, 424 (1904).

4) Herrn Professor Gustavson bin ich für dieses seltene Präparat zu Dank verpflichtet.

5) Herrn Professor Zelinsky bin ich für die letzten fünf Präparate zu Dank verpflichtet.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass für fast 40 genauer untersuchte unassociierte Flüssigkeiten die Konstante der von mir vorgeschlagenen Regel sehr nahe gleich 0,0116 ist. Die Abweichungen rühren von Beobachtungsfehlern her, in einzelnen Fällen (Aethyläther, Thionylchlorid, Nickelkarbonyl) dürften sie vielleicht auf teilweise eingetretene Association der Moleküle zurückzuführen sein.

Aehnlich wie die Troutonsche Regel kann man auch die neu vorgeschlagene Regel nur dann auf associierte Flüssigkeiten übertragen, wenn man den Einfluss der Association auf die Konstante kennt. Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen, tritt im Falle der einfachen Anwendung der Regel auf associierte Flüssigkeiten eine recht grosse Aenderung der Konstante ein, was für die Anwendung der Regel zur Ermittlung von Association im flüssigen Zustande äusserst günstig ist.

Tabelle 2.

	$a^{II} \cdot 10^2$	M	T_B[1])	$\frac{a^{II} \cdot M}{T_B} 10^2$
Nach Schiff				
Methylalkohol	5,107	32	338	0,49
Aethylalkohol	4,782	46	351	0,63
Propylalkohol, norm.	4,718	60	370	0,77
Isopropylalkohol	4,592	60	354	0,78
Isobutylalkohol	4,416	74	380	0,86
Aceton	5,189	58	329	0,91

	$a^{II} \cdot 10^2$	M	T_B	$\frac{a^{II} \cdot M}{T_B} 10^2$	$2\frac{a^{II} \cdot M}{T_B} 10^2$
Nach Ramsay					
Wasser	12,2	18	373	0,59	1,18
Essigsäure	3,76	60	391	0,58	1,16

Beachtenswert ist, dass man bei Verdopplung des Molekulargewichtes von Wasser und Essigsäure, d. h. bei der Annahme, dass ihre flüssige Phase ausschliesslich aus Doppelmolekülen besteht, für die Konstante befriedigende Werte erhält, wie die letzte Spalte der Tabelle 2 zeigt. Die vorgeschlagene Regel kann zur Bestimmung von Molekulargewichten der unassociierten Flüssigkeiten dienen;

$$M = \frac{0{,}0166 \cdot T_B}{a^{II}}.$$

Dazu ist nur die Messung kapillarer Steighöhen beim Siedepunkt der Flüssigkeit erforderlich. Diese Messung gestaltet sich sehr einfach, wenn man sich der von mir ausgearbeiteten Methode[2]) mit dem sogen. „scheinbaren Radius" bedient.

St. Petersburg, 3. Juli 1906. Polytechnikum, Phys.-Chem. Laboratorium.

(Eingegangen: 7. Juli.)

1) Nach Schiffs Angaben.

2) Journ. russ. Phys. Chem. Ges. **34**, 70 (1902); refer. Z. f. Elektroch. **8**, 376 (1902).

NACHTRÄGLICHE BEMERKUNGEN ÜBER DIE GESCHWINDIGKEIT DER AUTORACEMISATION VON OPTISCH-AKTIVEN AMMONIUMSALZEN[1]).

Von *E. Wedekind.*

Verschiedentliche Zuschriften, die ich nach Veröffentlichung meiner Mitteilung über die Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen von Fachgenossen erhielt, sowie die kürzlich von Hans Goldschmidt publizierte Bemerkung (Z. f. Elektroch., Nr. 24) über denselben Gegenstand veranlassen mich zu den nachstehenden ergänzenden Erörterungen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, möchte ich zunächst betonen, dass mein Vorbehalt (Z. f. Elektroch. 17, 333) in Bezug auf die Bearbeitung des neuen Gebietes nur den aktiven asymmetrischen Stickstoffderivaten galt.

Was ferner die Erklärung der Autoracemisation der Ammoniumsalze auf Grund einer Dissociation betrifft, so haben bereits W. J. Pope und Harvey[2]) beim aktiven Allylbenzylphenylmethylammoniumjodid die Annahme gemacht, dass dieses Salz in Chloroformlösung eine ähnliche Spaltung erleidet, wie in der Schmelze[3]). Es handelt sich also nicht um eine spezielle von mir aufgebrachte und verfochtene Hypothese; auch ist diese Anschauung nicht die einzige Theorie, die in Betracht kommt; ich habe schon früher gelegentlich eines Vortrages[4]) auf der Breslauer Naturforscherversammlung[5]) eine Hypothese skizziert, welche sämtliche Autoracemisationserscheinungen verständlich machen kann. Sieht man nämlich beim Stickstoff, der ein so mannigfaches Verhalten zeigt, von der Annahme starr gerichteter Valenzkräfte ab, und betrachtet man in Anlehnung an die älteren Wernerschen Anschauungen die Affinität als eine von dem kugelförmig gedachten Atom gleichmässig nach der Oberfläche wirkende Kraft, so können wir uns die fünf Radikale auf fünf „Valenzorte" an der Oberfläche der Kugel verteilt denken. Für die vier Kohlenstoffradikale können wir bei aktiven asymmetrischen Salzen eine tetraedrische Gruppierung annehmen, wenn in dieser Lage der grösste Affinitätsaustausch stattfindet. Nun sind die intramolekularen Bewegungen der Radikale bei substituierten Ammoniumsalzen besonders stark ausgeprägt, wie aus der Neigung zum Platzwechsel (Permutation nach Le Bel) hervorgeht; diese Bewegungen erscheinen nun als pendelartige Schwingungen um den Valenzort und werden unter dem Einfluss bestimmter Lösungsmittel derartig gesteigert, dass ein teilweiser Platzwechsel stattfindet, welcher bei aktiven Salzen zum racemischen Zustand führt. Diese Vorstellung ist vorläufig einer experimentellen Prüfung nicht zugänglich, wohl aber die Dissociationshypothese, welche ja für die Racemisationserscheinungen gewisser Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffes (Waldens aktive Brombernsteinsäurederivate) kaum in Betracht kommen kann. Ich habe daher alle Versuche in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes zunächst vom Standpunkte der Dissociationshypothese diskutiert. Die kinetische Untersuchung des Racemisationsvorganges kann für diese Frage insofern mit entscheidend sein, als derselbe durch Zugabe eines Dissociationsproduktes (wie Jodbenzyl) — durch Massenwirkung — verzögert werden müsste. Dahin zielende Versuche sollen baldigst in Angriff genommen werden. Für die Dissociationshypothese würde im übrigen ein objektiver Nachweis eines Zerfalls der Molekel bei gewöhnlicher Temperatur von Bedeutung sein, zumal ein solcher bei der Siedetemperatur des Chloroforms beobachtet worden ist[1]). Das bei Zimmertemperatur racemisierte Benzylallylmethylphenylammoniumjodid kann allerdings, wie ich schon früher gezeigt habe[1]), nach dem Verdunsten des Chloroforms in unverändertem Zustande wieder gewonnen werden; wenn man aber Bromoform[2]) als Lösungsmittel anwendet, wobei ebenfalls Autoracemisation eintritt, so beobachtet man, dass die Lösung sich allmählich gelb und schliesslich braun färbt. Lässt man dieselbe bei Zimmertemperatur verdunsten, so erhält man nicht eine Spur des angewandten, kristallisierten Jodides zurück, sondern ein braunschwarzes zähes Zersetzungsprodukt, aus dem kein reines Salz mehr zu gewinnen ist. Für einen successiven Zerfall sprechen auch die Resultate einiger kryoskopischer Messungen, die mit Bromoformlösungen des Allylmethylphenylbenzylammoniumjodides angestellt wurden. Allerdings scheint das Bromoform für derartige Versuche nicht beständig genug zu sein, und die Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels könnten hier eine Rolle spielen. Immerhin ist eine Zersetzung[3]) in gelöstem Zustande bei Zimmertemperatur und eine damit Hand in Hand gehende Autoracemisation nachgewiesen

1) Vergl. die gleichbetitelte Mitteilung in Z. f. Elektroch. **12**, 330 bis 333, sowie die Bemerkung von Hans Goldschmidt, ebenda **24**, 416 bis 418.

2) Journ. Chem. Soc. **79**, 828 [1901].

3) Vergl. E. Wedekind, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 767 (1902).

4) Ebenso auf der Versammlung der British Association zu Cambridge 1904; vergl. Chemiker-Ztg. **28**, 840.

5) Vergl. Chemiker-Ztg. **28**, 92 (1904)

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 242 (1903).

2) Die Anregung, mit Bromoform zu experimentieren, verdanke ich Herrn Professor Walden in Riga.

3) Die Salze des Propylmethylbenzylphenylammoniums werden in Bromoformlösung anscheinend nicht merklich zersetzt.

und es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, auch für Chloroformlösungen die Frage endgültig zu entscheiden, ob eine Spaltung, bezw. Dissociation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet oder nicht[1]).

Endlich noch einige Worte über die Formel, die bei Geschwindigkeitsmessungen der Autoracemisierung anzuwenden ist. Man kann entweder von jeder Vorstellung über die Natur des Endzustandes absehen und betrachtet den Vorgang als eine zu Ende gehende Reaktion, woraus sich der Ausdruck für die monomolekulare Reaktion

$$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

ergibt; oder man berücksichtigt das im Endzustande tatsächlich erreichte Gleichgewicht zwischen Rechts- und Linksmolekeln und legt die für einen unvollständigen Reaktionsverlauf gültige Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2 x$$

zu Grunde, die unter andern F. Henry[2]) bei der kinetischen Untersuchung der Umwandlung von Oxybuttersäure in Lakton benutzt hat.

Durch Integrieren erhält man

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{Ka}{Ka-(1+K)x};$$

da die Geschwindigkeitskonstanten von rechts und links (k_1 und k_2) gleich sind, so ist die Gleichgewichtskonstante $K = 1$, und der obige Ausdruck geht über in

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-2x}.$$

Diese Formel ergibt aber — in meinem Falle wenigstens — keine konstanten Zahlen; man hat also $\frac{x}{2}$ einzusetzen, d. h. $2\frac{x}{2}$, die Drehungsverminderung setzt sich zusammen aus den verschwindenden aktiven Molekeln und den erzeugten entgegengesetzt drehenden. Man kommt also wieder zu dem Ausdruck $\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$, der demnach für eine praktisch einseitig verlaufende Reaktion auch dann Geltung hat, wenn in Wirklichkeit ein Gleichgewicht erreicht wird, für welches die Gleichgewichtskonstante $= 1$ ist.

Der einfachste Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante der Racemisationsvorgänge ist zweifellos

$$\frac{1}{t}\log\frac{\alpha_0}{\alpha_x},$$

wo α_0 den Winkel der Anfangsdrehung, α_x den Drehungswinkel bei der Zeit t bedeutet.

Zu den thermodynamischen Betrachtungen des Herrn Hans Goldschmidt (Z. f. Elektroch. **12**, 418) möchte ich noch bemerken, dass die Gleichung (3)

$$2RT\ln\frac{p_0}{p} = 2RT\ln 2 + 2RT\ln\frac{\frac{1}{2}p_0}{p},$$

welche ein neues Kriterium für An- und Abwesenheit von racemischen flüssigen Verbindungen sein soll, stets erfüllt ist, also nicht nur, wenn $\frac{p_0}{p} = 2$ ist. Die ganze Ableitung enthält demnach nichts, was für die Racemisation charakteristisch wäre oder ein Kriterium für das Vorliegen von racemischen Verbindungen liefern könnte[1]).

Tübingen, Chemisches Universitäts-Laboratorium, im Juni 1906.

(Eingegangen: 5. Juli.)

1) Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit meinem Bruder O. Wedekind ein aktives Ammoniumsalz isoliert, das in methylalkoholischer Lösung — und zwar mit enormer Geschwindigkeit — racemisiert wird.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892); vergl. auch van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie **2**, 2. Aufl., 124.

1) Da Herr Goldschmidt zufolge brieflicher Mitteilung sich nunmehr zu demselben Standpunkt bekannt hat, so erübrigt sich ein weiteres Eingehen auf diese Betrachtungen, zumal dieselben mit meinem Arbeitsgebiet nur in einem entfernten Zusammenhange stehen.

NACHTRAG ZU MEINER BEMERKUNG ÜBER HERRN E. WEDEKINDS VERSUCHE[1]), DIE AUTORACEMISATION OPTISCH-AKTIVER AMMONIUMSALZE BETREFFEND.

Von *Hans Goldschmidt*.

Herr Professor Wedekind hat mich brieflich auf einen Fehler aufmerksam gemacht, den ich in der genannten Notiz[2]) begangen und wegen der scheinbaren zahlenmässigen Uebereinstimmung leider übersehen habe.

Gleichung (3), die beweisen soll, dass der Gesamtdampfdruck über einem Gemisch flüssiger optischer Antipoden gleich der Tension der reinen Komponenten sei, ist identisch, darf also zu irgendwelchen Schlussfolgerungen nicht verwendet werden.

Nach genauer Revision des ganzen Gedankenganges scheinen mir die Verhältnisse nunmehr folgendermaassen zu liegen.

Aus dem Le Chatelierschen Prinzip folgt, dass auch in reinen Flüssigkeiten die Wärmetönung der Autroracemisation gleich Null sein muss. Da wir aber vom gleichen Anfangszustand (1 Mol d- + 1 Mol l-Substanz) zum gleichen Endzustand (2 Mol racemisches Gemisch) sowohl durch Racemisierung als durch Diffusion ge-

1) Z. f. Elektroch. **12** [17], 330 (1906).

2) Ebenda **12** [24], 416 (1906).

langen können, so gilt das gleiche, nämlich $Q = 0$, auch für die Mischungswärme. Die Ladenburgsche Idee[1]), Abweichungen von dieser Beziehung als Beweis für die Anwesenheit racemischer Verbindungen zu betrachten, erscheint somit gerechtfertigt. Fassen wir nun wieder den einen der beiden optischen Antipoden als Lösungsmittel, den andern als gelösten Stoff auf, so wird der Begriff „Mischungswärme" identisch mit Verdünnungswärme. Verdünnungswärme = 0 ist aber die notwendige und hinreichende Bedingung für die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und absoluter Temperatur[2]).

Während also dies eine Charakteristikon eines „idealen" Gemisches mir für Mischungen flüssiger, optisch-aktiver Körper als thermodynamisch erweisbar erscheint, gilt nicht das gleiche von der Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration. Hierüber auf Grund der gemachten Voraussetzungen thermodynamisch etwas auszusagen, erscheint mir nicht möglich, ebenso wie es ja auch bei idealen Gasen und verdünnten Lösungen nicht möglich ist, aus der Unabhängigkeit der Gesamtenergie vom Volum das Boylesche Gesetz herzuleiten. Hier können nur Empirie und molekulartheoretische Betrachtungen entscheiden.

1) Ber. **28**, 1991 (1895).
2) W. Nernst, theoret. Chemie, 4. Aufl., 150.

Empirisch hat sich nun — nach Landolt[1]) — ergeben, dass racemische Gemische flüssiger optischer Antipoden denselben Siedepunkt haben wie die reinen Komponenten. Eine Erhöhung des Siedepunktes „ist bis jetzt in keinem Falle mit Bestimmtheit nachgewiesen worden, vielmehr hat sich immer nahe Uebereinstimmung bezüglich dieser Eigenschaft herausgestellt". Bei gleicher Temperatur ist also der Gesamtdampfdruck über dem Gemisch tatsächlich sehr nahe gleich der Tension der reinen Komponenten, was auf einen geradlinigen Verlauf der Konzentrations-Druckkurven hinweist.

Molekulartheoretisch aber ist es von vornherein wahrscheinlich, dass Gemische aus optisch Isomeren, also aus Körpern, deren physikalische Konstanten einander genau gleich sind, und deren Wirkungslosigkeit aufeinander wir durch den Ausschluss racemischer Verbindungen postulieren, dieselben Eigenschaften haben werden wie die ursprünglichen, einheitlichen Flüssigkeiten.

Ein weiteres Kriterium für die An- oder Abwesenheit flüssiger Racemkörper scheint übrigens noch die Anwendung des Baboschen Gesetzes[2]) zu liefern.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

1) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., 76.
2) W. Nernst, Theoret. Chemie 141 u. 149.

DIE HAUPTVERSAMMLUNG DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER IN NÜRNBERG.

Die diesjährige Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker fand, wie stets, in der auf Pfingsten folgenden Woche, vom 6. bis 9. Juni, in Nürnberg statt. Nachdem am 6. Juni, nachmittags, die Teilnehmer an der Versammlung Gelegenheit gehabt hatten, unter sachkundiger Führung die Siemens-Schuckert-Werke, die Bleistiftfabrik von Schwanhäuser, sowie das Brauhaus Nürnberg, die Nistersche Kunstanstalt und die Nürnberger Metall- und Lackierwarenfabrik, A.-G., vorm. Gebr. Bing zu besichtigen, fand am Abend dieses Tages ein gemütlicher Begrüssungsabend in der Rosenau statt, zu dem der Mittelfränkische Bezirksverein eingeladen hatte. Die Festsitzung am Vormittag des 7. Mai, welche Medizinalrat Dr. E. A. Merck eröffnete, brachte nach den offiziellen Begrüssungsreden seitens der verschiedenen Behörden und befreundeter Vereine u. s. w. den

Festvortrag von Professor A. von Baeyer:

Ueber Anilinfarbstoffe.

Baeyer ging aus von der vor 50 Jahren erfolgten ersten fabrikmässigen Darstellung eines Anilinfarbstoffes, des Mauveïns, durch W. H. Perkin, der nach diesem grossen technischen Erfolg sich späterhin mit der Erforschung der molekularen Struktur organischer Verbindungen beschäftigt und durch seine Methode der Bestimmung der magnetischen Rotation bahnbrechend gewirkt hat. Baeyer wies darauf hin, dass unsere Anschauungen über die Struktur organischer Verbindungen, speziell über die Konstitution der Farbstoffe in neuerer Zeit, besonders durch die Untersuchungen des englischen Physikers Hartley über die Absorption der ultravioletten Strahlen erheblich modifiziert worden seien. Die Arbeiten Baeyers aus den letzten Jahren beschäftigen sich ja vorwiegend mit dem alten Problem des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Farbe. Die älteren Ansichten von Liebermann, Witt, E. und O. Fischer u. a., die ausführlich historisch geschildert wurden, gingen von der chinoïden Natur der Farbstoffbildung aus und nahmen auch bei den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe die chinoïde Struktur an, während allein Rosenstiehl schon früher die Karbinolformel für das Fuchsin verteidigt hatte. Baeyer selbst ist durch das Werk von Hartley: „Handbuch der Spektroskopie", das er jedem Chemiker zu eingehendem Studium empfiehlt, zu der Ansicht geführt worden, dass das farblose Benzol direkt an der Farbstoffbildung Anteil habe, denn im ultravioletten Licht absorbiert auch Benzol stark; beschwert man die Benzolmoleküle durch salzbildende Gruppen, so werden die Schwingungen verlangsamt und der Körper erscheint auch unserem Auge als gefärbt. Das Studium der Triphenylmethanverbindungen und ihrer Substitutionsprodukte, besonders der Hydroxylverbindungen, hat überzeugend bewiesen, dass der Farkstoffcharakter nicht allein der chinoïden Bindung zuzuschreiben sei, denn auch Salze der sogen. „benzoïden" und *o*-Reihe waren gefärbt. Diese zeigten jedoch eine erheblich geringere Beständigkeit gegen Wasser, als die chinoïden Salze der beständigeren *p*-Reihe. Baeyers Vortrag schloss mit den Worten: „Der Schlüssel zum Verständnis der Natur der Anilinfarbstoffe liegt in der basischen Eigenschaft des Kohlenstoffatoms."

Der Vortrag fand allgemeinen Beifall. Professor Duisberg-Elberfeld wies darauf hin, dass bei voller Anerkennung der Verdienste Perkins um die Industrie

der Anilinfarben die weitere Erforschung dieses wichtigen Gebietes vor allem ein Verdienst deutscher Chemiker, A. W. von Hofmanns, sowie Baeyers und seiner Schüler sei.

Der zweite Vortrag von Dr. Lehner-Zürich handelte von der

Kunstseide.

Er gab eine historische Uebersicht der Fabrikationsmethoden zur Erzeugung von Kunstseide, die nicht, wie allgemein angenommen wird, auf Chardonnet, sondern auf den Engländer Swan zurückgeht, der zuerst 1884 Fäden aus Kunstseide für elektrische Lampen herstellte, während das Patent von Chardonnet aus dem Jahre 1885 stammt. Die Kunstseide findet heute vielfache Anwendung zur Herstellung von künstlichem Rosshaar, künstlichem Hanf, Stroh u. s. w. Allem Anschein nach hat die Industrie eine grosse Zukunft, wie auch die erfolgreiche Errichtung mehrerer Fabriken in neuerer Zeit beweist.

Hierauf sprach Professor Stockmeyer:

Ueber Explosionen in der Aluminiumbronze-Industrie.

Die Gewinnung der Aluminiumbronze Farbe, kurzweg auch Aluminiumbronze genannt, schliesst sich eng an die der bereits seit längerer Zeit dargestellten Kupfer- und Messingbronzen an. Das Metall wird in Stampfern zerstossen, in Siebtrommel- oder Steigmühlen nach seinem Feinheitsgrad sortiert und in Poliermühlen glänzend gemacht. Sehr feine Sorten, der sogen. Schliff, werden nach dem Sortieren und vor dem Polieren einer Zwischenoperation, dem Reibprozess, in sogen. Reibmühlen durch Abschleifen mit einer Gummiarabikumlösung unterworfen. Es sind nun im Anfange der Fabrikation rasch aufeinanderfolgende heftige Explosionen, und zwar vorzugsweise in Steig- und Poliermühlen älterer Konstruktion aufgetreten. Die jetzigen Steig- und Poliermühlen unterscheiden sich merklich von den früheren; sie suchen vornehmlich die Entstehung von Funken auf mechanischem Wege unmöglich zu machen. Bereits im Jahre 1897 wies Stockmeyer nach, dass es sich bei den Explosionsvorgängen um Staubexplosionen handele, aber auch Zündungen wurden beobachtet, welche durch die Eigenschaft des Aluminiums, das Wasser zu zersetzen, verursacht wurden. Beim Auswaschen des Schliffes von anhaftendem Gummiarabikum sind wiederholt Zersetzungen unter Bildung gewaltiger Wasserstoffmengen beobachtet worden. Trotzdem führten diese Vorgänge zu keiner Brandkatastrophe, da sie sich durchweg im Sommer, im Freien vollzogen; anders aber verlief die Einwirkung, wenn von Uneingeweihten versucht wurde, brennende, bezw. verglimmende Aluminiumbronze durch Wasser zu löschen, es entstanden riesige Wasserstoffflammen und gefährliche Detonationen. Nach der Ausschaltung der älteren Polier- und Steigmühlen, in welchen die Funkenbildung auf mechanischem Wege die Zündung infolge von Staubexplosionen verursachte, sind die Explosionen zurückgetreten. Eine nach achtjähriger Ruhepause erneut vorgekommene Explosion veranlasste Richter zu der Ansicht, dass Reibungselektrizität in Betracht kommt, woran man bereits 1897 gedacht hat. Hierüber muss jedoch erst ein einwandsfreier Beweis erbracht werden.

Der Vortrag wurde von entsprechenden Experimenten, darunter einer Staubexplosion, in einem vom Vortragenden konstruierten Apparate begleitet.

In der Nachmittagssitzung wurden geschäftliche Angelegenheiten des Vereins beraten. Von allgemeinerem Interesse dürfte folgendes sein. Der Mitgliederstand am 31. Dezember 1905 betrug 3282 Mitglieder, gegen 3118 im vorhergehenden Jahre. Die finanzielle Lage des Vereins ist durchaus günstig.

Zum Vorsitzenden des Vereins für das Jahr 1907 wurde Professor Carl Duisberg-Elberfeld, zum zweiten Vorsitzenden Direktor Dr. Krey-Webau gewählt. In den Vorstand trat wiederum Professor Delbrück-Berlin ein.

Professor van't Hoff-Berlin wurde für seine verdienstvollen Arbeiten über die Entstehungen der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere über die Kalilager, zum Ehrenmitglied des Vereins gewählt.

Nach einem Bericht von Professor Delbrück:

Ueber die geplante Gründung einer chemischen Reichsanstalt,

bei der durch die tätige Mitwirkung der chemischen Industrie Sorge getragen werden müsse, damit dieselbe wirklich ein Institut werde, welches der Industrie und Wissenschaft nütze, wurde folgende, von Professor Delbrück vorgeschlagene Resolution angenommen.

„Die Errichtung einer Chemischen Reichsanstalt ist für die fernere gedeihliche Entwicklung der reinen, wie angewandten Chemie eine Notwendigkeit. Die Gefahren, welche in der Uebertragung wissenschaftlicher Forschungen an eine Behörde liegen, lassen sich durch zweckmässige Organisation überwinden. Hierfür ist ausschlaggebend die Gestaltung lebensvoller Beziehungen zu der chemischen Praxis und zu bestehenden Organisationen."

Den Bericht über die von der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte ernannte Kommission zur Förderung des

Naturwissenschaftlich-mathematischen Unterrichtes

an den höheren Schulen erstattete in erfreulich vorurteilsloser und äusserst temperamentvoller Weise Professor Duisberg. Auf seinen Antrag wurde eine Kommission des Vereins Deutscher Chemiker gewählt, deren Mitglieder die Professoren Beckman-Leipzig, Bredt-Aachen, Buchner-Berlin, von Kochenhausen-Chemnitz, Stockmeyer-Nürnberg und Dr. Lange-Krefeld bilden sollen.

Die Sitzungen am 8. Juni waren geteilt, sie fanden zum Teil im Hörsaale des Hauptgebäudes, zum Teil in dem technischen Gebäude des Bayrischen Gewerbevereins statt.

Im Hörsaale des Hauptgebäudes sprach zuerst Professor Busch-Erlangen über

Neue Methoden zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulose.

Nitrocellulose wird durch Alkali bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd verseift. Die gebildete Salpetersäure wird nach dem Ansäuern mit Nitron als Nitronnitrat ausgefällt und gewogen.

Dr. N. Caro-Berlin sprach über

Einheimische Stickstoffquellen.

Nach seinen Angaben verbrauchte Deutschland im Jahre 1905 150000 Tonnen Stickstoff in Form von Primärprodukten. Der Konsum an Stickstoff stieg in den letzten drei Jahren um 10000 Tonnen pro Jahr, in den letzten zwei Jahren um 15000 Tonnen pro Jahr. In Deutschland selbst werden etwa 47000 Tonnen Stickstoff in Form von Blutlaugensalz, Ammoniumsulfat, Blutmehl, Kornmehl u. s. w. erzeugt, während der Rest, unter ihm in der Hauptsache in Form von Chilisalpeter, eingeführt werden muss.

Der Wert der Einfuhr von Chilisalpeter betrug 1905 allein 112 Millionen Mark. Auf Grund ausführlicher wirtschaftlicher und technischer Untersuchung ergibt sich, dass im Rahmen der stickstoffproduzierenden Industrie, wie der Leuchtgasanstalten, Kokereien u. s. w., eine Steigerung nur in unwesentlichem Maasse erfolgen

kann, während eine rentablere Ausnutzung des Stickstoffes der Steinkohle, sowie deren Urmaterialien, wie Torf, Schlick und von Kohleabfällen möglich ist. Auch durch Bindung des atmosphärischen Stickstoffes ist eine Steigerung der verwertbaren stickstoffhaltigen Produkte möglich.

Eine bessere Ausnutzung des Stickstoffes der Steinkohle erfolgt durch den in England eingeführten Mondgasprozess. Eine Ausnutzung des Stickstoffes des Torfes und Schlicks, sowie der Abfälle der Kohlenzechen kann nach einem vom Vortragenden durchgearbeiteten Verfahren erfolgen. Die Gewinnung von Stickstoff aus Torf ermöglicht sich auch in Verbindung mit dem Projekt von Professor Frank, „die Torfmoore in Form von Kraftgas auszunutzen", und hierdurch weite Moorgebiete Deutschlands rationell zu kolonisieren. Auch eine rentablere Verwertung der städtischen Abfälle lässt sich nach dem Verfahren von Erlwein und Caro erzielen, indem zuerst die Abfälle nach dem Kohlebreiverfahren getrennt werden; die festen Produkte werden dann nach dem Abpressen einerseits auf Ammoniumsulfat, anderseits auf Kraftgas verarbeitet. Die Frage der Bindung des atmosphärischen Stickstoffes in Form des Kalkstickstoffes ist vor allem durch die Arbeiten von Frank und Caro gelöst worden (vergl. hierüber den Vortrag von Professor Frank auf dem VI. Internationalen Chemiker-Kongress in Rom, Ref. Z. f. Elektroch. **1906**, 434).

Der Kalkstickstoff lässt sich auch quantitativ in Ammoniak und dieses weiter in Salpetersäure umwandeln. Die Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure direkt aus der Luft vermittelst des elektrischen Lichtbogens können bei billigen Kräften nur zur Darstellung von Salpetersäure dienen, nicht aber zur Darstellung stickstoffhaltiger Düngemittel, denn während nach dem Verfahren von Frank und Caro zur Bindung einer Tonne Stickstoff 3 PS. pro Jahr nötig sind, sind nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde 8 bis 9 PS. pro Jahr erforderlich. Der Konsum an Stickstoffdünger in Deutschland ist noch einer gewaltigen Steigerung fähig, da infolge der neueren Gesetzgebung es möglich ist, zur intensiveren Landwirtschaft, welche grosser Mengen Stickstoff bedarf, überzugehen.

Professor A. Werner-Zürich sprach

Ueber die Valenzfrage.

Ausgehend von der Unzulänglichkeit der alten Anschauungen über die chemische Valenz, die allgemein empfunden wird und zu der Einführung neuer Begriffe, der Neutral-, Kontra-, Partial-, Krypto-, Komplex-, Supplementär- und Nebenvalenzen, geführt hat, gab der Vortragende ein klares Bild eines Teiles seiner eigenen Forschung, welches gestattet, begründete Konstitutionsformeln gewisser anorganischer, früher als Molekularverbindungen ziemlich stiefmütterlich behandelter Verbindungen aufzustellen. Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildeten die Ammoniakadditionsprodukte. Von ihnen ausgehend, gelangt man zu dem Begriff der Nebenvalenzen, der Koordinationszahl, der indirekten Bindung und zu Anschauungen über die Konfiguration gewisser anorganischer Komplexverbindungen.

Die Existenz von Nebenvalenzen folgt daraus, dass ihrer Valenz nach gesättigte Moleküle, wie $Co(NO_2)_3$ und $PtCl_4$, drei, resp. zwei Nebenvalenzen äussern können und sowohl negative, wie positive Atome, Reste oder Moleküle anlagern können. Diese Zahl ist jedoch nicht unbegrenzt. Die Zahl der mit dem Metallatom direkt verbundenen Reste, welche bei den meisten Elementen 6, bei wenigen mit niedrigem Atomgewicht, wie Kohlenstoff, Bor und Stickstoff, 4 beträgt, nennt man Koordinationszahl. Sie ist vielleicht als eine Raumzahl aufzufassen, welche angibt, wieviel Atome oder Reste in einer ersten Zone, direkt an das Zentralatom angelagert, Platz finden können. Indirekte Bindung tritt ein, wenn z. B. ein gesättigter Komplex, wie:

$$\begin{matrix} NO_2 \diagdown & & \diagup NH_3 \\ NO_2 - & Co & - NH_3 \\ NO_2 \diagup & & \diagdown NH_3 \end{matrix}$$

weitere Moleküle Ammoniak addiert. Im Trinitrotriaminkobalt besitzt keine NO_2-Gruppe Ionencharakter, während bei der Reaktion:

$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3] + NH_3 = \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]NO_2$$

eine NO_2-Gruppe fähig wird, zu ionisieren. Ferner wurde die Frage nach der Auffassung der Ammoniumsalze erörtert; die Bildung von NH_4J, resp. CH_3NH_3J wurde, abweichend von den früheren Ansichten des Verfassers (vergl. A. Werner, Neuere Anschauung auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 96, Braunschweig 1905), formuliert. Es besteht danach keine spezielle Bindung von J an ein bestimmtes Atom, sondern infolge des inneren Affinitätsausgleiches im komplexen Radikal erfolgt die Bindung an das ganze Radikal, wobei die verschiedenen Atome des letzteren Teilbeträge der zur Bindung benötigten Affinität liefern. Für die Anschauung räumlicher Konfigurationen bei verschiedenen Komplexverbindungen, wobei die Vorstellung eines regulären Oktaëders zu Grunde gelegt wurde, spricht besonders die häufig beobachtete Erscheinung zweier isomerer Salzreihen bei Radikalen vom Typus:

$$\left(M\begin{matrix}A_4\\B_2\end{matrix}\right),$$

während bei ebener Anschauung drei Isomere existieren müssen. Diese bei Salzen des Kobalts und des Chroms, sowie des Platins häufig beobachteten Erscheinungen dienen als eine Stütze der Wernerschen Anschauung über die oktaëdrische Lagerung der Einzelatome um das Zentralatom herum.

Professor Haber-Karlsruhe sprach

Ueber die optische Analyse der Industriegase.

Es ist seit Dulongs Untersuchungen bekannt, dass man die Lichtbrechung der Gase mit grosser Genauigkeit bestimmen kann, indem man die Bildverschiebung beobachtet, welche eintritt, wenn man mit einem Fernrohr durch ein Glasprisma nach einem entfernten Gegenstande blickt. Auch weiss man schon seit langem, dass die Lichtbrechung eines Gasgemisches sich aus der Brechung der Mischungsbestandteile so zusammensetzt, als wenn ein jeder Bestandteil einzeln für sich wirkte. Die Anwendung dieser Tatsachen für die Analyse der Industriegase ist aber bisher nicht benutzt worden, während man vielfach das spezifische Gewicht bei der Feuerungskontrolle bestimmt hat. Die Bestimmung der Lichtbrechung bietet jedoch erhebliche theoretische und praktische Vorzüge vor dieser Methode. Der Brechungsexponent eines gegebenen Versuchsgases gegen Luft bleibt nämlich derselbe, wenn Temperatur und Druck Veränderungen erfahren, welche sich auf Luft und Gas gleichmässig erstrecken, auch ist die Apparatur erheblich einfacher. In Verbindung mit der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena hat der Vortragende einen Apparat konstruiert, der aus einem Prismenfernrohr, einem Glasprisma und einem Spiegel besteht. Man betrachtet nicht einen entfernten Gegenstand, sondern eine im Fernrohr selbst gelegene helle Marke. Beim Hineinsehen in das Instrument sieht man einen schwarzen Schatten, welcher auf einer Skala, je nach der Füllung des Glasprismas, hin- und herwandert. Leitet man z. B. Rauchgase durch den Apparat, so verschiebt sich der Schatten auf der Skala um einen Teilstrich, wenn der Kohlensäuregehalt um 0,9% wächst. Statt der direkten Ablesung kann man eine photographische Registrierung anwenden, auch lässt sich das Schattenbild in der Ferne sichtbar machen. Die Empfindlichkeit des Apparates beträgt

drei Einheiten der siebenten Dezimale des Brechungskoëffizienten. Dies entspricht z. B. bei Rauchgasen einer Aenderung des Kohlensäuregehaltes um $1/_5$ bis $1/_4$%. Mit derselben Genauigkeit lassen sich Methan, Wasserstoff, Salzsäuregas und Blausäure in Luft bestimmen. Für Acetylen und Schwefelwasserstoff ist die Genauigkeit die doppelte, für schweflige Säure die $2^1/_2$fache, für Pentan und Benzoldampf annähernd die zehnfache.

Der Vortrag von Professor Henrich-Erlangen:

Versuche mit frisch geflossener Lava, ein Beitrag zur Kenntnis der Fumarolentätigkeit,

fand wegen Erkrankung nicht statt, jedoch sei das gedruckt vorliegende Referat seines allgemein interessanten Inhaltes wegen hier wiedergegeben.

Der Vortragende hatte Anfang Mai Gelegenheit, auf dem Vesuv die Stelle zu sehen, unterhalb deren der grosse Lava-Ausbruch erfolgte, und am Fusse des Berges die frisch geflossene Lava bei Torre del Annunziata und Bosco tre Case zu besichtigen. An beiden Stellen herrschte starke Fumarolentätigkeit. Oben setzten sich weisse und gelbe bis orange Sublimate ab, unten waren fast nur weisse Abscheidungen zu sehen. Wasserdampf entwich anscheinend überall aus den Fumarolen, Salzsäure war oben ziemlich häufig, unten höchst selten nachzuweisen. Chlorgeruch ward nur oben bemerkt Einige dieser Erscheinungen stehen in gewissem Widerspruch mit der herrschenden Theorie der Fumarolenentstehung, die annimmt, dass unter anderem auch $NaCl$ und $FeCl_3$ schon fertig gebildet in frisch fliessender Lava enthalten sind und beim Erkalten abgegeben werden. Darum hat der Vortragende die Bedingungen in der Natur im Experiment möglichst nachzuahmen gesucht und hat Lava zuerst mehrere Stunden ausgeglüht, wobei nur wenig Sublimat entstand. Dann wurde Wasserdampf über die glühende Lava geleitet, wobei sich schon nach einer halben Stunde relativ viel $NaCl$ abgeschieden hatte. Als feuchte und trockene Salzsäuredämpfe auf heisse, vorher ausgeglühte Lava einwirkten, entstand innerhalb weniger Minuten starkes, sich stets vermehrendes Sublimat von Eisenchlorid und auch $NaCl$. Zugleich trat etwas Chlorgeruch auf. Der Chlorgeruch wurde sehr stark, als lufthaltige Salzsäure über die glühende Lava strich. Wenn auch das vulkanische Magma fertig gebildete Chloride gelöst enthält und sie beim Erkalten absetzt, so entsteht doch wohl der grösste Teil der bei der Fumarolentätigkeit sich absetzenden Chloride durch die Einwirkung von Wasserdampf und Salzsäure auf die heisse Lava.

Dr. Raschig-Ludwigshafen äusserte

Gedanken über Katalyse.

Katalytische Reaktionen sind chemische Reaktionen, verursacht durch Formänderungen der Moleküle, welche durch bestimmte Körper oder durch Zustandsänderungen hervorgerufen werden. Anscheinend indifferente Moleküle können die Form der chemischen Moleküle, über die wir ja nichts Sicheres wissen, erheblich beeinflussen. Dies zeigen die Erscheinungen bei der Veränderung der Kristallformen durch die Gegenwart anscheinend indifferenter Körper und die Veränderlichkeit der optischen Drehung. Auch negative Katalysatoren sind bekannt, welche, wie z. B. die Nähe von Wandungen durch blossen Einfluss von Kräften ohne Katalysator auf Reaktionen in Flüssigkeiten eine verzögernde Wirkung ausüben können. Zwischenreaktionen sind mit der Katalyse nicht notwendig verbunden, wenn sie auch häufig beobachtet werden. Zur Erregung der Katalyse bedarf es nicht notwendig eines Aufwandes an Energie, resp. sehr geringer Energiezufuhr, die aber, wie z. B. bei der Platinkatalyse des Knallgases, zum Schluss der Reaktion wieder zurückerstattet wird.

In der Sitzung im Hörsaal des technischen Gebäudes sprach zuerst Dr. O. Röhm-Stuttgart

Ueber Fortschritte in der Fabrikation des Leuchtgases.

Er schilderte die auf diesem Gebiete gemachten Fortschritte, um die sich besonders Dr. Bueb verdient gemacht hat, und empfahl den Gaswerken, allgemein Wassergasbetriebe anzugliedern, deren Errichtung für die Sicherheit des Betriebes der Leuchtgasfabriken von hoher Bedeutung erscheine.

Direktor W. Bruno-Berlin sprach

Ueber ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht,

bei welchem Kupfercellulose als Oxydträger verwandt wird. An Stelle des bisher ausschliesslich verwandten Materiales der Baumwolle und des Ramiegarnes empfiehlt sich die Verwendung eines künstlichen Fadens aus Kupfercellulose und der Ersatz des Thoriumoxyds, welches bisher aus dem Nitrat hergestellt wurde, durch ein Präparat, welches durch Glühen des Hydroxyds erhalten wird. Die neuen Glühkörper sollen gegen mechanische Stossvorrichtungen etwa 40 bis 50 mal so widerstandsfähig sein, als die bisher nach dem alten Verfahren dargestellten.

Dr. Jordis-Erlangen sprach

Ueber die Chemie der Silikate.

Das Studium der Silikate ist wichtig für die allgemeine Chemie, weil sie beim Silicium die beständigen und mannigfachen Verbindungen vorstellen, im Gegensatz zum Kohlenstoff, wo es die Wasserstoffverbindungen sind. Das Studium der Silikate wird erschwert durch ihre amorphe oder kolloïdale Form in wässeriger Lösung. Die Kieselsäure kann nur fest, ganz rein, dargestellt werden, nicht als Gel oder Sol. Die Erdalkalisilikate kristallisieren mit 1 bis 6 Mol Wasser. Auf nassem Wege entstehen nur Meta-, niemals Orthosilikate. In Wassser lösen sich die Ortho- und Metaverbindungen als Bisilikate und können bis fast zur Kieselsäure ausgelaugt werden, da sich die Basis bei langer Laugung in stärkerem Maasse löst. Sehr interessante und verwickelte Reaktionen zwischen Kolloïden werden bei der doppelten Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Natriumsilikat beobachtet, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. Mit anderen Schwermetallsalzen treten sie nicht in dem Maasse auf. Nur genaue quantitative Versuche vermögen die Verhältnisse aufzuklären.

Dr. A. Eichengrün-Elberfeld berichtet über

Ein neues Formaldehyd-Desinfektionsverfahren,

welches darin besteht, dass man Alkali- oder Erdalkalisuperoxyd bei Gegenwart von Wasser auf Paraformaldehyd einwirken lässt. Es tritt dann unter starker Wärme-Entwicklung die Umwandlung des letzteren in den gasförmigen, desinfizierend wirkenden Formaldehyd ein. Da ein besonderes Gemisch, die sogen. „Artanmischung“ gleichzeitig mit dem Formaldehyd in wenigen Sekunden eine zur Sättigung der Zimmerluft notwendige Wassermenge entwickelt, so ist dies Gemisch für die Wohnungsdesinfektion sehr brauchbar, da es Apparate nicht erfordert. Die Formaldehydentwicklung tritt in gewöhnlicher Luft durch Wasseranziehung der Artanmischung von selbst ein.

Dr. Neumann-Cronberg i. T. sprach über

Die Theorie des Gloverturmprozesses und über die Möglichkeit der Herstellung der Schwefelsäure in Türmen.

Die Vorgänge im Gloverturm unterscheiden sich erheblich von den Reaktionen in den Schwefelsäurekammern. Es existieren zwei ihrer Temperatur nach

verschiedene Zonen, die untere ist die heissere, infolge der Wirkung der heissen Röstgase, die obere ist kälter, durch die herabrieselnde, nitrose Säure. In der Heizzone tritt die Reduktion der Nitrose durch SO_2 ein unter Entwicklung von NO. Die Reaktion ist endotherm und bedarf der Wärmezufuhr, welche in der Heizzone durch die Röstgase erfolgt. Umgekehrt tritt in der kälteren Zone Oxydation von NO zu N_2O_3 ein. Hieraus folgt, dass man zweckmässig für künstliche Kühlung Sorge tragen muss. Auf diesem Prinzip lässt sich auch eine fabrikmässige Darstellung der Schwefelsäure in mehreren Glovertürmen durchführen, D. R.-P. Nr. 169729, wenn man zwischen je zwei Türme die Stickgase im Vorwärmer nach dem Gegenstromprinzip durch die direkt aus den Oefen kommenden Röstgase auf die für die Reduktion günstige Temperatur erhitzt. Ein jeder Turm enthält dann eine heisse Reduktions- und eine künstlich gekühlte Oxydationszone.

Im Anschluss an die Hauptversammlung tagte am 8. Juni die Unterabteilung für Mineralölchemie und verwandte Fächer unter dem Vorsitz von Direktor Dr. Krey-Webau. Es sprachen Dr. E. Graefe-Webau **über die Anwendung der Jodzahl in der Mineralölchemie**; Dr. Albrecht-Hamburg **über die Oelfelder in Kansas und den Indianerterritorien**, ein Reisebericht; Dr. Scheithauer-Waldau las den Vortrag von Dr. Platsch-Frankfurt a. M., **Die Petroleumindustrie im Elsass und in Hannover**, im Auszug vor, und Dr. Schwarz-Berlin berichtete **über die Petroleumvorkommen in Italien.**

Am Sonnabend, den 9. Juni, vormittags, wurden in drei Gruppen die Vereinigten Maschinenfariken Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg, das städtische Gaswerk, das Bayrische Gewerbemuseum und das Königl. Verkehrsmuseum besichtigt. Nachmittags fand eine Führung durch die Bayrische Jubiläums-Landesausstellung statt. Von den geselligen Veranstaltungen sei besonders der wohlgelungene Ausflug nach Erlangen erwähnt, wo das 1900 von Professor O. Fischer neu erbaute Chemische Institut besichtigt wurde. Herr Professor O. Fischer begrüsste die Gäste im grossen Hörsaale des Institutes und schilderte in humorvoller Weise die Bedeutung Erlangens für die chemische Forschung. Hierauf zog man zum Kellerfest nach dem schönen Berggarten der Henninger-Brauerei, welches, wie man es in Erlangen nicht anders gewöhnt ist, äusserst gemütlich verlief. Ueberhaupt kann man sowohl den Nürnberger, wie Erlanger Kollegen nur das Zeugnis ausstellen, dass sie es in musterhafter Weise verstanden haben, den Teilnehmern an der Versammlung die Tage so angenehm wie möglich zu gestalten.

Die nächste Hauptversammlung findet 1907 in Danzig statt. H. Grossmann.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Christiania. D. R.-P. Nr. 170585, Kl. 12h. Patentiert vom 19. 7. 04 ab, ausgegeben am 26. 5. 06. **Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraum durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten Flamme (Stickstoffoxyd).** Zweck der Anordnung, die derjenigen von Birkeland ähnlich ist, ist, die Luft quer durch die Flammenscheibe zu führen, und zwar erheblich vorgewärmt. Die Vorwärmung ist deshalb von Nutzen, weil die Reaktion $N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$ eine rein thermische ist (nicht teils thermisch, teils chemisch, wie die Patentschrift sagt; man kann sich auch unter „chemischer" Wirkung des Flammenbogens schwerlich etwas denken) und somit die Luft schneller durch den Apparat geleitet werden kann, als ohne Vorwärmung. Fig. 186 zeigt den Ofen. A ist die Ofenwand, B der Magnet, C eine Elektrode. Der Schnitt LL' ist kreisförmig, so dass die durch den Magneten scheibenförmig verblasene Flamme den ganzen Ofen ausfüllt. Die Luft tritt durch J und J' ein, durchläuft die Röhren, die um den Ofen herumgehen, und tritt aus diesen bei K und K' in die Zwischenräume F und G, von da durch die Löcher D und E der Zwischenwandungen in den von der Flamme erfüllten Raum. Von da wird sie durch die Röhren H nach L und L' und von da nach den übrigen Apparaten der Anlage abgeführt. Man kann die Luft auch quer durch die Flammenscheibe leiten, indem man sie z. B. bei G einführt und die nitrosen Gase bei F wieder abgehen lässt. Die Elektroden sind hohl und durch sie tritt etwas nicht vorgewärmte Luft ein. Zweck ist, dass die Temperatur im Zentrum der Flamme niedriger bleibt, damit von dort aus, wo das grösste Spannungsgefälle ist, kein Ueberschlagen des Funkens auf die heisse Ofenwand eintritt. H. D.

Fig. 186.

Jean Frédéric Bourgeois-Genf. D. R.-P. Nr. 171955, Kl. 21h. Patentiert vom 26. 8. 04 ab, ausgegeben am 8. 6. 06. **Kühlvorrichtung für die Elektrodenfassungen elektrischer Oefen.** Die metallischen, die Stromzuführung vermittelnden Fassungen der Kohleelektroden sind mit metallischen Flügeln oder dergl. versehen, d. h. ihnen ist eine grosse Oberfläche

gegeben worden, um die Wärmeausstrahlung zu beschleunigen. Eine Reihe von Bildern erläutert diese Idee; jedenfalls ist sie nicht so originell, wie die Idee, sie zum Patent anzumelden. H. D.

Fig. 188.

Fig. 187. Fig. 189.

Christian Diesler-Coblenz. D. R.-P. Nr. 170561, Kl. 21 h. Patentiert vom 17. 5. 03 ab, ausgegeben am 7. 6. 06. Vorrichtung zur **Ueberhitzung** von **Gasen** oder **Dämpfen** mittels Elektrizität. Zweck der Anordnung ist, die Gase vorzuwärmen, bevor sie mit dem eigentlichen Heizkörper in Kontakt kommen, indem sie durch eine Anzahl konzentrischer Kammern mit Eisenwänden gehen. Fig. 187 zeigt die Vorrichtung. Die Gase gehen in Richtung der Pfeile durch das aus Eisenwänden *c* bestehende, konzentrische Kammersystem und kommen zuletzt in den Innenraum. Die Anordnung des letzteren gibt Fig. 188 im Querschnitt. In der Mitte ist der Heizkörper (Kohle) *o*, umgeben von mehreren aufeinander gelegten Rädern aus Magnesit, deren Achsenlager mit *p* und deren Speichen mit *r* bezeichnet sind. Die Achsenlager enthalten noch Kanäle *s*, damit die Gase nicht nur mit dem Magnesit, sondern auch mit der Kohle selbst in Berührung kommen können. Fig. 189 zeigt ein solches Rad in Aufsicht. Wie die Räder aufeinandergelegt sind, ergibt sich aus der Fig. 188, die Speichen brauchen aber nicht gerade übereinander zu stehen. Die Stromzuführung zur Kohle ist sorgfältig gegen die Eisenteile des Ofens isoliert. H. D.

Edward Randolph Taylor-Penn Jan. D. R.-P. Nr. 172167, Kl. 21 h. Patentiert vom 10. 12. 01 ab, ausgegeben am 14. 6. 06. Verfahren zur Temperaturregelung bei elektrischen **Oefen** zur Erzeugung von Stoffen, zu deren Herstellung die Beschickung zum Teil aus Kohle besteht. Vergl. Z. f. Elektroch. **9**, 400.

Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. D. R.-P. Nr. 172188, Kl. 21 h. Patentiert vom 31. 5. 06 ab, ausgegeben am 15. 6. 06. Elektrisch geheizter **Verbrennungsofen** für chemische Zwecke. Bei den **Kryptolöfen** für organische Elementaranalyse liegt das Verbrennungsrohr in einer mit Kryptol gefüllten Rinne. Bei den Verbrennungen ist es gut, wenn alle Teile des Verbrennungsrohres auf die für die Absorption u. s. w. nötige Temperatur gebracht sind, bevor die Verbrennung des zu analysierenden Stoffes beginnt; man heizt also die Stelle, wo derselbe liegt, erst zuletzt. Um dies bei Kryptolöfen zu erreichen, schaltet vorliegende Erfindung dem betreffenden Ofenstück einen Widerstand parallel mit Hilfe von Steckkontakten, die in das Kryptol eingetaucht werden, so dass das betreffende Stück nicht den vollen Strom bekommt; durch Aenderung des Nebenschlusswiderstandes kann man den Strom beliebig dosieren. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 12. Juli 1906:

12e. Sch. 24988. Ausbildung der unter Sch. 21551 angemeldeten Gasreinigungsvorrichtung; Zus. z. Anm. Sch. 21551. Louis Schwarz & Co., Dortmund. 25. 1. 06.

12h. P. 16741. Verfahren und Apparat zum Einleiten elektrischer Lichtbögen zwischen Elektroden mit verhältnismässig grossem Abstand. Albert Johan Petersson, Alby, Schweden, und Aktieselskabet Det Norske Kvaelstofkompagni, Christiania. 20. 12. 04.

12i. G. 15722. Verfahren zur Reinigung der Kiesofengase von Chlor. Gesellschaft der Tentelewschen Chemischen Fabrik, St. Petersburg. 23. 5. 01.

12i. G. 20291. Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. Gesellschaft der Tentelewschen Chemischen Fabrik, St. Petersburg. 29. 8. 04.

12i. T. 9945. Verfahren zur Anreicherung von Luft und anderen Sauerstoff-Stickstoffgemischen mit Sauerstoff. F. C. W. Timm, Hamburg. 17. 10. 04.

12i. V. 6218. Trog zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser. K. J. Vareille, Levallois-Perret, Frankr. 6. 10. 05.

12i. W. 25300. Ozonapparat. Th. Weyl, Charlottenburg. 28. 2. 06.

12m. C. 12289. Verfahren zur Gewinnung von möglichst kieselsäurefreier Tonerde aus Mineralien, im besonderen Bauxit. Cie. des Produits Chimiques d'Alais et de la Camarque, Salindres, Frankr. 7. 12. 03.

12o. W. 23786. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 5. 11. 03.

16. C. 12531. Verfahren zur Darstellung von Chlor unter gleichzeitiger Gewinnung von citratlöslichem Phosphat. A. Clemm, Mannheim. 29. 2. 04.

21b. Z. 4682. Elektrische Sammlerbatterie mit doppelpoligen Elektrodenplatten. G. M. Zingel, London. 3. 11. 05.

21f. C. 13925. Herstellung von Glühkörpern aus einer Mischung von Wolfram oder Wolframlegierungen und Leitern zweiter Klasse, insbesondere seltener Erden. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und W. Nernst, Berlin. 9. 9. 05.

48a. H. 35228. Verfahren der Vorbehandlung und des elektrolytischen Ueberziehens von Blechtafeln. Hille & Müller, Porschdorf b. Schandau a. E. 22. 4. 05.

Vom 16. Juli 1906:

1a. G. 20368. Vorrichtung zur ununterbrochenen Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart in einem warmen, freie Säure enthaltenden Bade. J. H. Gillies, Melboure, Victoria, Austr. 22. 9. 04.

12l. Sch. 25038. Verfahren zur Verarbeitung von sulfathaltigen Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation auf Kaliumsulfat. V. Schmidt, Berlin. 31. 1. 06.

12m. B. 41617. Verfahren zur Darstellung von kristallisiertem, nicht auswitterndem Natronalaun; Zus. z. Pat. 141670. J. Bock, Radebeul bei Dresden. 5. 12. 05.

12o. B. 40650. Verfahren zur Darstellung gechlorter Amide. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5. 8. 05.

12p. M. 29270. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. E. Merck, Darmstadt. 19. 10. 04.

12p. V. 5933. Verfahren zur Herstellung von Chininoxymagnesiumhaloïden. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8. 3. 05.

12p. V. 6376. Verfahren zur Darstellung von Chininestern. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8. 3. 05.

21c. S. 20999. Verfahren zur Herstellung von geformten festen Körpern aus Siliciumcarbid; Zus. z. Anm. S. 20502. Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg. 17. 4. 05.

21f. C. 13850. Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen. J. J. Crawford, Mayfair, Grossbritannien. 3. 8. 05.

26d. F. 20189. Verfahren zur Gewinnung von Cyan aus Gasen. W. Feld, Hönningen a. Rh. 13. 5. 05.

48d. St. 9771. Verfahren zur Erzeugung von den sogen. Stahloxydfärbungen ähnlichen Farbtönen auf Metallen, insbesodere auf Gold und Silber durch Färben eines auf die Metalle aufgebrachten Stahlüberzugs. K. W. Stark, Pforzheim. 13. 9. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgenden Anmeldungen sind vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 16. Juli 1906:

12o. R. 20886. Verfahren zur Darstellung von Harnstoff. 5. 3. 06.

31c. K. 25720. Verfahren zur Herstellung von Kupfer oder anderen Metallen unter Luftabschluss in dichter, blasenfreier Beschaffenheit; Zus. z. Anm. K. 23568. 9. 5. 04.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 16. Juli 1906:

1a. 174973. Schlämmapparat, besonders für arme Erze. L. Lisse, Burgsteinfurt i. W. 11. 4. 05.

12o. 174984. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18. 4. 05.

12o. 175022. Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure sowie der bei der darauf folgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 29. 1. 05.

12o. 175067. Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6. 4. 05.

12p. 174940. Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 15. 11. 04.

12p. 174941. Verfahren zur Darstellung von Chinazolin aus *o*-Nitrobenzaldehyd. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 20. 10. 05.

12p. 175023. Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure; Zus. z. Pat. 172981. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 24. 10. 05.

12p. 175068. Verfahren zur Darstellung von acetylierten Morphinen. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 24. 5. 05.

12p. 175079. Verfahren zur Darstellung von phtalsauren Salzen des Cotarnins. Knoll & Co., Ludwigshafen am Rh. 9. 1. 03.

12q. 175024. Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen am Stickstoff substituierten Alkyl- oder Arylderivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 28. 12. 02.

12q. 175069. Verfahren zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 1. 05.

12q. 175070. Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26. 5. 05.

12q. 175080. Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoäthanolen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 21. 9. 04.

12q. 175071. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 14. 11. 05.

21e. 175032. Elektrizitätszähler. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 28. 1. 06.

21g. 175033. Verfahren zur Aufbewahrung von Radiumemanation. P. Bergell, Berlin. 22. 10. 05.

BÜCHERSCHAU.

Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Ahrenssche Sammlung. 12. Bd. 1. bis 2. Heft. Verlag von Ferd. Enke. Stuttgart 1906.

Der Verfasser hat das Gebiet, über welches er berichtet, durch seine eigenen Arbeiten nicht unwesentlich gefördert. Daher findet man in dem Büchlein nicht nur eine Aneinanderreihung von Tatsachen, sondern

zugleich ihre kritische Sichtung nach theoretischen Gesichtspunkten. Nach der Ansicht des Verf. enthält jeder fluorescenzfähige Stoff zwei charakteristische Gruppen, den sogen. Luminophor und das Fluorogen. Der Luminophor besitzt die Fähigkeit, nicht durch Licht, sondern durch eine passende Energieart zur Lichtausstrahlung angeregt zu werden. Das Fluorogen vermittelt die Erregung des Luminophors durch Licht. Besonders starke Luminophore sind die in dem sogen. *X*- oder *D*-Zustande befindlichen Ringe. Eine systematische Uebersicht über sämtliche fluorescenzfähige organische Verbindungen, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Substitutionen, zeigt die Berechtigung der eben erläuterten Annahme und gestattet anderseits Rückschlüsse auf die Natur der chemischen Bindungen. Deswegen verdienen, wie der Verf. mit Recht betont, die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Konstitution das höchste Interesse der Chemiker. O. Sackur.

Zeitschrift für chemische Apparatenkunde.

Von der bereits in dieser Zeitschrift **11**, 774, angekündigten Zeitschrift gingen uns die in den ersten $^3/_4$ Jahren ihres Bestehens erschienenen Nummern zur Einsicht zu. Ihr Inhalt rechtfertigt die günstige Prognose, die wir seiner Zeit stellen konnten, denn sie bringt eine grosse Reihe interessanter Aufsätze, die sowohl für wissenschaftlich, wie für technisch tätige Chemiker sehr viel Interessantes enthalten. Auf Einzelheiten einzugehen, ist der Natur der Sache nach hier nicht möglich, nur sei z. B. auf die interessante Feststellung hingewiesen, dass Quarz-Gewichtssätze im allgemeinen nicht für den leeren Raum, sondern fälschlich gegen das scheinbare Gewicht von Normal-Messinggewichten einjustiert sind. In einem sonst interessanten Aufsatze über Neuerungen an chemischen Wagen scheinen die äusserst praktischen Konstruktionen von Nemetz vergessen zu sein.

Jedenfalls haben wir es hier mit einer Zeitschrift zu tun, die neben der Fülle der schon bestehenden eine zweifellose Existenberechtigung besitzt und es verdient, eine Zentralstelle für die einschlägigen, sonst sehr verstreuten Mitteilungen zu sein und zu werden. R. A.

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und Technischen Hochschulen. Von Dr. A. F. Holleman-Amsterdam. 4. Aufl., XII und 451 Seiten. Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1906. Preis 10 Mk.

Nach $1^1/_2$jährigem Zwischenraum ist, wie gewohnt, dies ausgezeichnete Buch in neuer Auflage erschienen und sorgfältig dem neuesten Stande der Wissenschaft angepasst worden. Dazu ist der Abschnitt über radioaktive Elemente, wie das Vorwort mitteilt, von neuem umgearbeitet und die Bedeutung der Elektronenlehre für die Chemie in einem neuen Abschnitte über die Einheit der Materie ausgeführt worden, auch wurde die Spektralanalyse zum grossen Teil neu geschrieben. Für unsere Leser ist der Abschnitt Elektrochemie von wesentlichem Interesse, in didaktischer Hinsicht lässt er nichts Wesentliches zu wünschen übrig, nur sollten auch hier die modernsten Zahlenwerte bald Eingang finden, z. B. entsprechen die Angaben auf S. 385 für die Zersetzungsspannung von O'' und OH' nicht mehr den modernen Auffassungen. Für eine zukünftige Entwicklung des Buches, die aber nicht eigenmächtig vom Verf., sondern von der Entwicklung unseres gesamten chemischen Unterrichtes herbeizuführen ist, bleibt zu hoffen, dass dieses grundlegende elektrochemische Kapitel viel weiter an den Anfang gelangt, und sein Inhalt dann die gesamte Darstellung durchdringen möge. Denn nur der kann die chemischen Vorgänge bis in ihre letzten Feinheiten vollständig verstehen und beherrschen, dem die Nernstsche Formel mit ihrer, trotz der Einfachheit, so unendlichen Mannigfaltigkeit von Anwendungen (man denke nur an die vielen Oxydations- und Reduktionsvorgänge) zum unentbehrlichen Handwerkszeuge geworden ist. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Das II. chemische Institut heisst einem Ministerialerlass zufolge von jetzt ab „physikalisch-chemisches Institut", ihm wurden 10000 Mk. zur Erweiterung der elektrischen Apparatur und Anlagen bewilligt.

Charlottenburg. o. Prof. Dr. Scheffers-Darmstadt erhielt einen Ruf als o. Professor für Mathematik.

Cöthen (Technikum). Einen Lehrauftrag für Papier- und Materialprüfung erhielt Dr. P. Klemm, für Agrikulturchemie Dr. R. Thiele.

Freiberg (Bergakademie). Als Nachfolger von Ledebur wurde der technische Direktor des Annener Gussstahlwerkes, Dipl.-Ing. Galli, als Professor für Eisenhüttenkunde und mechanische Technologie berufen.

Genf. Als Nachfolger von Professor Gräbe ist Prof. Dr. A. Pictet berufen worden.

Karlsruhe. Dr. A. Skita habilitierte sich für Chemie.

Stuttgart. Der a. o. Professor der analytischen Chemie, Prof. Dr. E. A. Kehrer, starb im Alter von 57 Jahren.

Tübingen. Dr. H. Happel habilitierte sich für Physik.

Zürich (Polytechnikum). Prof. Dr. J. Constam wurde zum Vorstand der eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe gewählt.

Oesterreich. Der Unterricht in Physik und Chemie an den österreichischen Gymnasien soll einem Erlass des Unterrichtsministers zufolge in Bezug auf Stundenzahl erheblich erweitert werden.

Vereinigte Staaten. Die Einführung des metrischen Maasssystems war Gegenstand einer Abstimmung des Vereins elektrischer Ingenieure in Nordamerika. Von 1747 abgegebenen Stimmen haben sich 1569 für die Einführung erklärt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, Moltkestrasse 1, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Ehrenmitglied Ostwald, ab 1. August: Grossbothen, Königreich Sachsen.

Nr. 301. Menges, jetzt: Scheveningen (Holland), Villa Mar.

„ 825. Friessner, jetzt: Mühlheim a. M., Rumpenheimer Strasse 4.

„ 989. Pribram, ab 4. August: Wien IX, Hörlgasse 9.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 3. August 1906. Nr. 31. (S. 525—568.)

XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 21. bis 24. Mai in Dresden.

Vorträge.

I. Sitzung am Montag, den 21. Mai, vormittags 9 Uhr, in der Aula der Technischen Hochschule.

Herr Prof. Dr. F. Foerster-Dresden:

WAS BEDEUTET „AKTIVIERUNG VON STICKSTOFF“?

Um den Begriff der durch die folgenden Vorträge zu behandelnden Aktivierung des Stickstoffes zu erläutern, bitte ich, einige Erscheinungen aus der Chemie des Stickstoffes vorführen zu dürfen.

Aus dem chemischen Grundstoffe Stickstoff bestehen etwa 79 von 100 Raumteilen der uns umgebenden Luft, das Uebrige derselben wird fast ganz vom freien Sauerstoff erfüllt. Diese beiden Gase unserer Luft stehen hinsichtlich ihrer chemischen Wirksamkeit in gewissem Gegensatze zueinander. Der Sauerstoff verbindet sich mit grösster Leichtigkeit mit allen möglichen Stoffen, der dabei eintretende Vorgang der Verbrennung erfolgt oft mit solcher Heftigkeit, dass er grosse Mengen Wärme und Licht liefert. Der Stickstoff dagegen ist durch ausserordentliche Trägheit bei chemischen Umsetzungen ausgezeichnet und bleibt gewöhnlich unverändert zurück, wenn der Sauerstoff der Luft an irgend einer chemischen Wechselwirkung teilgenommen hat. Entzündet man z. B. ein Stückchen Phosphor (Versuch) und bringt durch Ueberstülpen einer Glocke darüber eine mit Wasser abgesperrte Menge Luft, so erlischt infolge des Verbrauchs des Sauerstoffs sehr bald die Verbrennung des Phosphors, und vier Fünftel der ursprünglich vorhandenen Luftmenge, ihr Stickstoffgehalt, bleiben übrig.

Es könnte hiernach scheinen, als ob der Stickstoff sich mit dem Sauerstoff gar nicht zu verbinden vermöchte, da irgend eines der gewöhnlichen brennbaren, also den Sauerstoff leicht bindenden Gase, wie Wasserstoff oder Kohlenoxyd, im Gemisch mit Sauerstoff unter den Bedingungen unseres Versuches durch brennenden Phosphor zur heftigsten, unter Explosion vor sich gehenden Verbrennung veranlasst worden wäre.

Und doch kennen wir nicht nur eine, sondern eine ganze Anzahl Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, unter denen die Salpetersäure, eine Verbindung aus dem sauerstoffreichsten Stickstoffoxyde und Wasser, das grösste Interesse beansprucht. Man gewinnt sie aus ihren uns von der Natur gelieferten Salzen, dem salpetersauren Kali, dem Salpeter, und dem salpetersauren Natron, welch letzteres in gewaltigen Lagern an der nördlichen chilenischen Küste vorkommt und daher im Handel den Namen Chilesalpeter führt. Die Salpetersäure dient in der Technik besonders zur Herstellung von Sprengstoffen wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure; sie spielt bei der Gewinnung des Anilins und ähnlicher für die Farbenindustrie wichtiger Stoffe eine bedeutende Rolle, ihre Salze gehören zu den wichtigsten mineralischen Düngemitteln der Landwirtschaft.

Die Salpetersäure und ihre Salze, zumal solche mit den gewöhnlichen Schwermetallen, sind durch geringe Beständigkeit bei höherer Temperatur ausgezeichnet. So zerfällt salpetersaures Blei (Versuch) unter Abgabe eines Teiles seines Sauerstoffes und eines braunen Gases, welches also ein sauerstoffärmeres Stickstoffoxyd als das der Salpetersäure zu Grunde liegende ist und als Stickstoffdioxyd oder Untersalpetersäure bezeichnet wird. Erhitzt man dieses Gas (Versuch) etwa auf Rotglut, so verliert es fast ganz seine braune Farbe, indem es aufs neue Sauerstoff abgibt und in farbloses Stickoxyd übergeht. Sobald aber das Gemenge dieses auch z. B. durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure (Versuch) zu gewinnenden Gases mit Luft auf niedere Temperatur zurückgelangt, verbinden sich beide wieder zu braunem Stickstoffdioxyd, welches seinerseits aber weiteren Sauerstoff nicht mehr unmittelbar bindet, um zu dem in der Salpetersäure vorhandenen sauerstoffreichsten Stickstoffoxyd zurückzukehren. Nimmt man aber hierbei Wasser zu Hilfe (Versuch), so verschwindet alsbald das braune Gas und gibt mit beigemischtem Sauerstoff eine wässerige Lösung von Salpetersäure.

So also kann ein beliebiger Kreislauf von der Salpetersäure zum Stickoxyd und wieder zurück durchgeführt werden. Anderseits ergibt

sich, dass, wenn Stickstoff durch Sauerstoff verbrannt werden könnte, dabei nur das bei hoher Temperatur beständige Stickoxyd entstehen kann, aus welchem dann aber die sauerstoffreicheren Stickstoffsauerstoffverbindungen unschwer herzustellen sind.

Dass die unmittelbare Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff in der Luft tatsächlich möglich ist, lehrte Altmeister Bunsen; er zeigte, dass, wenn Explosionen in der Luft verlaufen, dann stets auch gewisse Mengen von Stickstoffoxyden sich bilden. Explosionen sind chemische Vorgänge, welche vorübergehend sehr hohe Temperaturen erzeugen. Es kommt also nur darauf an, die erforderliche sehr hohe Temperatur zu erlangen, um den Luftstickstoff zur Verbrennung mit dem Luftsauerstoff zu veranlassen. Man sagt dann, dass der Stickstoff durch so hohe Temperatur chemisch aktiv gemacht, aktiviert wird.

Einen anderen hierzu führenden, aber bequemeren Weg als den der Explosionen hatten schon ums Jahr 1780 Cavendish und Priestley entdeckt, als sie elektrische Funken durch eine abgeschlossene Menge Luft schlagen liessen und fanden, dass dabei nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstoffsauerstoffverbindungen, also in letzter Linie von Salpetersäure, zu erhalten sind.

Heute, wo man starke elektrische Entladungen leicht hervorbringen kann, ist es nicht schwer, durch solche die Luft so hoch zu erhitzen, dass ihr Stickstoff mit dem Sauerstoff unter Flammenbildung verbrennt. Mit Hilfe von etwa 150 Volt Gleichstrom, von welchen durch einen vorgeschalteten Lampenwiderstand etwa 60 bis 70 Volt an zwei kräftige Eisendrähte geführt und mit etwa 2 Ampère entladen werden, ist dies gut zu erreichen (Versuch), und es erscheinen die sich abkühlenden Gase braun gefärbt durch reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd, welche mit der überschüssig vorhandenen Luft nur in Wasser geleitet zu werden brauchen, um Salpetersäure — wenigstens in wässeriger Lösung — zu geben.

Diese Flamme des verbrennenden Stickstoffs besitzt die Besonderheit gegenüber den uns gewöhnlich bekannten Flammen, dass sie nicht wie diese Wärme erzeugt, welche zur Entflammung immer neuer Mengen des brennbaren Gasgemisches führt, sondern dass sie Wärme verbraucht und deshalb erlöschen müsste, wenn sie nicht durch fortwährende Zufuhr elektrischer Energie immer aufs neue entzündet würde. Andernfalls hätte schon der erste Blitzschlag, welcher die irdische Atmosphäre traf, diese entzünden und durch Bildung grosser Mengen von Salpetersäure die Lebensentwicklung auf der Erde verhindern müssen.

Die elektrische Entladung macht also den Stickstoff gegen Sauerstoff aktiv, dadurch, dass sie das Gemisch beider Gase auf der erforderlichen, sehr hohen Temperatur hält.

Es gibt nun aber auch noch andere, zum Teil lange bekannte Wege, den Stickstoff der Luft zu chemischer Wechselwirkung zu zwingen. Gewisse feste Grundstoffe vermögen nämlich den Stickstoff zu binden, ohne dass dazu so hohe Temperaturen, wie für seine Vereinigung mit dem Sauerstoff, notwendig sind. Bor, Titan, Magnesium, Calcium und manche anderen Grundstoffe vermögen zum Teil schon bei Rotglut, zum Teil erst bei Weissglut sich mit Stickstoff zu vereinigen, zu sogenannten Nitriden. Diese Nitride, von denen das des Magnesiums besonders leicht zu erhalten ist (Versuch), haben die wichtige Eigenheit, dass sie unter dem Einflusse des Wassers ihren Stickstoffgehalt in Gestalt einer Stickstoff-Wasserstoffverbindung, des Ammoniaks, abgeben (Versuch) und dadurch Ausgangsstoffe für diese zweite, neben den salpetersauren Salzen wichtigste Quelle von Stickstoffverbindungen bilden. Solange freilich Stoffe, welche so teuer herzustellen sind, wie die genannten, allein für solche Rolle bekannt waren, hatte diese Art der Stickstoffaktivierung noch kein technisches Interesse. Erst als durch die Untersuchungen Adolf Franks und seiner Mitarbeiter nachgewiesen wurde, dass das aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen darzustellende Calciumkarbid ebenfalls Stickstoff in reichlichen Mengen bei Temperaturen von 1000° zu binden vermag, und dass der dabei entstehende Kalkstickstoff wie jene Nitride unter dem Einflusse des Wassers Ammoniak liefert, wurde auch dieser Weg der Aktivierung des Stickstoffs technisch sehr beachtenswert.

Beide eben besprochenen Wege führen durch unmittelbare oder mittelbare Anwendung der elektrischen Energie zum Ziele; die für die Stickstoffverbrennung erforderlichen besonderen Bedingungungen sind durch physikalisch-chemische Untersuchungen klargelegt — Grund genug, dass die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie diesen Vorgängen ihr besonderes Interesse entgegenbringt.

Dieses ist in um so höherem Grade berechtigt, als die Beschaffung von Stickstoffverbindungen gleichbedeutend ist mit der Offenhaltung einer der wichtigsten Quellen für das ganze organische Leben. Sieht man ab von der in verhältnismässig geringem Umfange vor sich gehenden Bindung freien Luftstickstoffs durch gewisse Schmetterlingsblütler, so nehmen die Pflanzen für ihren Aufbau anorganische Stick-

stoffverbindungen, und zwar salpetersaure Salze, aus dem Boden auf und stellen aus diesen durch ihre Vegetation mannigfache organische, also kohlenstoffhaltige Stickstoffverbindungen dar, vollziehen eine chemische Synthese, welche in der Erzeugung von Eiweiss gipfelt. Diese von der Pflanze aufgebauten Stickstoffverbindungen sind die Quelle für den Stickstoffverbrauch des tierischen Lebensprozesses. Dessen Ausscheidungsstoffe enthalten wieder einfachere Stickstoffverbindungen, welche gleich dem Stickstoffgehalt der abgestorbenen Pflanzen und Tiere durch die Vorgänge der Fäulnis Ammoniak bilden. In dieser Gestalt gelangen die Stickstoffverbindungen in den Boden zurück; hier wird durch gewisse, den Bakterien zugehörige, kleinste Lebewesen das Ammoniak mit Hilfe der im Boden vorhandenen Luft wieder zu salpetersauren Salzen oxydiert, welche zu neuem Pflanzenleben die Quelle bilden.

Dieser Kreislauf des Stickstoffs vollzieht sich unausgesetzt. Je mehr aber durch das Anwachsen grosser Städte aus hygienischen Gründen gewaltige Mengen menschlicher und tierischer Ausscheidungsstoffe den Flüssen zugeführt werden und hier zum mindesten hoch verdünnte Nitratlösungen geben, bezw. in erheblichem Maasse ihren Stickstoffgehalt in Gestalt freien Stickstoffes verlieren, und je mehr das Anwachsen der Bevölkerung in den Kulturländern zu immer mehr gesteigerter Bewirtschaftung von deren Boden zwingt, um so mehr muss dem Boden künstlich Stickstoff in Gestalt von salpetersauren Salzen oder von Ammoniak, zweckmässig von schwefelsaurem Ammoniak, zugeführt werden. Deshalb führen alle Kulturländer grosse Mengen von Chilesalpeter ein, und ist das schwefelsaure Ammoniak ein wichtiges Nebenprodukt der in unseren Gasanstalten und Kokereien betriebenen trockenen Destillation der Steinkohle.

An Chilesalpeter wurden insgesamt verbraucht[1]):

1900	. . . .	1,3 Mill. Tonnen,
1905	. . . .	1,5 „ „

von denen Europa 1,12, Deutschland etwa 0,5 Mill. Tonnen einführte.

In Europa verteilt sich der Verbrauch an Chilesalpeter etwa folgendermaassen:

Für Düngung von Getreide, Kartoffeln, Futterpflanzen .	600000 Tonnen,
Für Zuckerrübenbau . . .	320000 „
Für die chemische Industrie .	200000 „
	1120000 Tonnen.

Die europäische Landwirtschaft zahlt für die von ihr verbrauchten 920000 Tonnen Chilesalpeter 184 Mill. Mk., dabei 27 Mill. Mk. für den vom Salpetersyndikat vor einiger Zeit diktierten Preisaufschlag.

An schwefelsaurem Ammoniak war die Gesamterzeugung 1900 493000 Tonnen, davon 150000 Tonnen in Deutschland.

Bedenkt man, dass die Menge Stickstoff, welche Deutschland im Jahr 1900 in Gestalt von Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammoniak verbrauchte, nicht grösser ist, als die über 1,4 Hektar unserer Erdoberfläche befindliche Menge an Luftstickstoff, und dass ferner unsere derzeitige wichtigste Quelle von Stickstoffverbindungen, die südamerikanischen Salpeterlager, nach übereinstimmender Meinung der Geologen in etwa 30 Jahren erschöpft sein werden, und die in der Sahara oder in Kalifornien aufgefunden Lager sich bisher als von geringer Bedeutung erwiesen haben, so übersieht man auch die grosse wirtschaftliche Tragweite der Aufgabe, den Luftstickstoff zu aktivieren.

1) Vergl. hierzu den Bericht des deutschen General-Konsulats in Valparaiso, Chem. Ind. **1906**, 227, 252, und A. Frank, Vortrag auf dem VI. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906, Z. f. angew. Chemie **19**, 835 (1906).

Diskussion.

Vorsitzender: Hochverehrter Herr Kollege! Die Versammlung hat Ihnen schon den lebhaften Dank für das schöne Gastgeschenk, das Sie uns durch Ihren Experimentalvortrag dargeboten haben, zum Ausdruck gebracht. Im möchte mich diesem Danke noch ausdrücklich anschliessen. Ich möchte vorschlagen, dass nach jedem Vortrage der nun folgenden Vortragsreihe die Spezialdebatte eröffnet wird, um Gelegenheit zu irgendwelchen Anfragen zu geben, und dass zum Schluss der vier Vorträge eine Generaldebatte stattfindet.

Herr Prof. Dr. W. Nernst-Berlin:

GLEICHGEWICHT UND REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT BEIM STICKOXYD.

Im nachfolgenden seien die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengestellt (die ausführliche Mitteilung findet sich in der Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, **213** u. **229** [1906]), die bei der Untersuchung der Bildung und des Zerfalls von Stickoxyd bei hohen Temperaturen gefunden wurden. Zusammenfassend sei vorausgeschickt, dass sich die Reaktion

(1) $$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

durchaus den Gesetzen der chemischen Thermo-

dynamik und Kinetik unterworfen zeigte; insbesondere erwies sich im Sinne obiger Gleichung sowohl die Bildung des Stickoxyds aus den Komponenten, wie sein Zerfall als eine bimolekulare Reaktion. Die Untersuchung wurde von mir unter Unterstützung meines Privatassistenten Dr. Jellinek begonnen und sodann unter Benutzung der von mir ausgearbeiteten Apparatur von ihm allein weiter fortgesetzt.

1. Gleichgewichtsverhältnisse. Es wurde trockene atmosphärische Luft durch ein pipettenförmiges Gefäss aus Platin geschickt, das sich innerhalb eines massiven, elektrisch geheizten Platinofens befand. Die Ermittlung der Temperatur erfolgte hier wie im folgenden teils thermoelektrisch, teils mit Hilfe der Strahlungsgesetze. Schon bei Temperaturen von etwa 1500° erhält man merkliche Mengen von Stickoxyd, die sich nach dem Lungeschen Verfahren hinreichend sicher analytisch bestimmen liessen. Doch bleiben wegen der Langsamkeit der Reaktion die Ausbeuten erheblich hinter den dem Gleichgewichte entsprechenden zurück. Indem aber mit den gleichen Apparaten auch die Zerfallgeschwindigkeit von Stickoxyd ermittelt wurde, konnte nach den Prinzipien der chemischen Kinetik das Gleichgewicht sicher ermittelt werden.

Bezeichnet man nämlich mit x die Menge Stickoxyd zur Zeit t, so liefert bekanntlich das Massenwirkungsgesetz in seiner Anwendung auf (1)

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 [NO]^2 - k_2 [N_2][O_2], \tag{2}$$

während für das Gleichgewicht gilt

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}. \tag{3}$$

Indem k_1 und k_2 für sich ermittelt wurden, liess sich auch der Gleichgewichtskoëffizient K berechnen.

Untersuchungen für die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds im elektrisch geheizten Iridiumofen lieferten die entsprechenden Werte bei Temperaturen von 1900 bis 2000°.

Auf Grund von Versuchen schliesslich, die auf meine Veranlassung H. Finckh ausgeführt hat, und die Bildung von Stickoxyd bei Explosion von Knallgas bei Gegenwart von atmosphärischer Luft betrafen, konnte schliesslich auch das Gleichgewicht mit ziemlicher Sicherheit bei Temperaturen von etwa 2500° ermittelt werden (näheres vergl. darüber Finckh, Zeitschr. f. anorg. Chemie 45, 116 [1905], Nernst, ib. 126).

Nehmen wir bei der Integration der bekannten Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{RT^2} \tag{4}$$

q konstant als -43200 cal. (nach Thomsen) an, so wird

$$\frac{1}{2} \log K = \log \frac{x}{40{,}8\,(1 - 0{,}0152\,x)} = -\frac{4726}{T} + \text{Konst.}, \tag{5}$$

worin nunmehr x den Prozentgehalt an Stickoxyd in atmosphärischer Luft bezeichnet. Setzen wir darin

Konst. = 0,326,

so ergibt sich in der Tat eine ausgezeichnete Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von x, wie Tabelle 1 lehrt.

Tabelle 1 (Gleichgewicht).

T	x beobachtet	x berechnet
1811	0,37	0,35
1877	0,42	0,43
2023	zwischen 0,52 und 0,80	0,64
2033	0,64	0,67
2195	0,97	0,98
2580	2,05	2,02
2675	2,23	2,35

Tabelle 2 enthält für einige Temperaturen die Werte von $\sqrt{K}$ und x, wie sie sich nach Gleichung (5) berechnen lassen.

Tabelle 2 (Gleichgewicht).

T	$\sqrt{K \cdot 10^8}$	x
1500	2,48	0,10
1800	8,51	0,34
2000	15,3	0,61
2500	45,5	1,79
3000	93,0	3,57

2. Geschwindigkeitsverhältnisse. Für die Aenderung des Geschwindigkeitskoëffizienten k_1 mit der Temperatur T fand Jellinek die Formel

$$\log k_1 = 0{,}00595\,T - 4{,}348, \tag{6}$$

wenn die Konzentrationen in Molen pro Kubikcentimeter ausgedrückt werden und die Zeit in Minuten gezählt wird.

Ein Glied der Form $\frac{A}{T}$, das, um mit Gleichung (5) in Uebereinstimmung zu bleiben, notwendig hinzutreten muss, erwies sich angesichts der immerhin mässigen Genauigkeit, mit welcher sich der Geschwindigkeitsverlauf bei sehr hohen Temperaturen verfolgen lässt, als entbehrlich.

Die nachfolgende Tabelle 3 enthält die Werte von k_1 und k_2 bei den daneben stehen absoluten Temperaturen und ferner in der letzten Kolumne die Zeiten, die erforderlich sind, damit in Luft von Atmosphärendruck sich die Hälfte des möglichen Stickoxyds bildet.

Platin und Iridium üben bei niederen Temperaturen eine sehr merkliche, katalytische Beschleunigung aus, die bei höheren Temperaturen

Tabelle 3
(Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit).

T	k_1	k_2	t
1000	$4,0 \cdot 10^1$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	81,62 Jahre
1500	$3,78 \cdot 10^4$	$2,33 \cdot 10^{-1}$	1,26 Tage
1900	$9,06 \cdot 10^6$	$1,20 \cdot 10^3$	2,08 Min.
2100	$1,40 \cdot 10^8$	$5,55 \cdot 10^4$	5,06 Sek.
2500	$3,37 \cdot 10^{10}$	$6,98 \cdot 10^7$	$1,06 \cdot 10^{-2}$ Sek.
2900	$8,07 \cdot 10^{12}$	$5,48 \cdot 10^{10}$	$3,45 \cdot 10^{-5}$ „

fast verschwindet, oder, richtiger gesagt, hinter der normalen Reaktionsgeschwindigkeit zurücktritt. Feuchtigkeit beeinflusste die Geschwindigkeitsverhältnisse nicht. —

Durch vorstehend mitgeteilte Messungen dürften die Daten gegeben sein, um die rein thermische Bildung des Stickoxyds unter den verschiedenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur quantitativ berechnen zu können.

Diskussion.

Linde-München: Ich wollte mir die Anfrage erlauben, ob diese Gleichgewichtszahlen sich nur auf die Verwendung von Luft beziehen und inwiefern sich dieselben ändern, wenn man ein Gemisch nimmt, das der Zusammensetzung des Stickoxyds entspricht, also wenn man ein Gemisch verarbeitet, das 50 % Sauerstoff und 50 % Stickstoff enthält, und ob sich auch die Bildungsgeschwindigkeit dann ändert.

Geheimrat Nernst-Berlin: Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf Luft. Wenn wir anstatt Luft ein molekulares Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff verwenden, so wachsen die Ausbeuten um etwa 20 %.

Was die Geschwindigkeit anlangt — die andere Frage, die der Herr Vorredner gestellt hat — so vergrössert sich ebenfalls nach dem Massenwirkungsgesetze die Bildungsgeschwindigkeit im Verhältnis 0,25 : 0,16.

Herr Prof. Dr. F. Foerster-Dresden:

ÜBER DIE BISHERIGEN TECHNISCHEN VERSUCHE DER STICKSTOFFVERBRENNUNG.

Das bei der technischen Durchführung der Stickstoffverbrennung mittels elektrischer Entladungen zu lösende Problem wird von der Theorie klar vorgezeichnet. Danach ist das zur Wechselwirkung zu bringende Stickstoffsauerstoffgemisch in der Entladungszone möglichst hoch zu erhitzen, um ihm einen recht hohen Prozentgehalt an Stickoxyd zu geben, und alsdann möglichst rasch auf Temperaturen abzukühlen, bei denen der Wiederzerfall des Stickoxyds nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr vor sich geht.

Mehr als 100 Jahre nach den Entdeckungen von Cavendish und Priestley zeigte Crookes[1]), dass die Stickstoffverbrennung recht reichlich im Hochspannungsflammenbogen vor sich geht, und Lord Rayleigh[2]) benutzte diesen, als er die Verbrennung des Stickstoffs in grösserem Maasse durchführte, um das Argon aus der Luft abzuscheiden. Das Verhalten des Hochspannungs-Wechselstrom-Flammenbogens haben dann Mc Dougall und Howles[3]) sowie Muthmann und Hofer[4]) in Bezug auf die von ihm bewirkte Stickstoffverbrennung näher studiert. Eines der wichtigen Ergebnisse dieser Untersuchungen besteht in dem Nachweis, dass im ruhig brennenden Flammenbogen die auf eine Kilowattstunde bezogene Ausbeute an Stickoxyden um so kleiner wird, je grössere Mengen elektrischer Energie man dem Flammenbogen zuführt. Den Grund dieser Tatsache fand J. Brode[1]) in folgendem. Er zeigte, dass die höchste Temperatur stets in der die Elektroden auf dem kürzesten Wege verbindenden und allein den Strom führenden Flammenbrücke herrschte, während in der über dieser sich ausbildenden schwächer leuchtenden Aureole nur der elektrischen Erhitzung entstammende, glühende Gase vorliegen, in welchen eine niedere Temperatur als in der unteren Flamme herrscht, welche aber hoch genug ist, um einen Teil des dort gebildeten Stickoxyds wieder zum Zerfall zu bringen. Mit der Zunahme der Energie des Lichtbogens wächst nun die Länge der Aureole stärker als die Lichtbogenenergie. Fig. 190 zeigt dies nach Beobachtungen von Brode; die aufeinander folgenden Entladungsbilder zeigen Flammen bei wachsender Elektrodenentfernung, also zunehmendem Energieverbrauch. Mit dessen Ansteigen muss also die Energieausbeute an Stickoxyd abnehmen. Daraus folgt, dass für die technische Stickstoffverbrennung der einfache Flammenbogen kaum zweckmässig ist, wenn man nicht etwa mit Mc Dougall[2]) eine grössere Energiemenge zur Speisung einer be-

1) Chem. News **65**, 301 (1902).
2) Journ. Chem. Soc. **71**, 181 (1897).
3) Nach F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 253.
4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 438 (1903).

1) Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1905; Z. f. Elektroch. **11**, 752 (1905).
2) Oesterr. Pat. Nr. 2805 (1900).

trächtlichen Zahl kleinerer Flammenbögen benutzen will, was gewiss nicht leicht im Grossbetrieb durchzuführen ist.

Sehr viel besser eignet sich hierfür offenbar die elektrische Funkenentladung, denn die Eigenheit derselben ist ja gerade die, dass die durch die Entladung hoch erhitzten Gase von der Umgebung scharf abgegrenzt sind. Freilich ist die von einem Funken erhitzte Luftmenge nur sehr klein und auch die in einem der gewöhnlich zu erzeugenden Funken sich entladende Menge elektrischer Energie eine nur geringfügige. Um technisch zu arbeiten, muss man also eine sehr grosse Menge einzelner Funken

Fig. 190.

fortwährend erzeugen. Das ist aber wohl leichter ausführbar, als eine grössere Anzahl von Flammenbögen dauernd zu unterhalten.

Einen Weg hierzu bezeichnet das Verfahren von Bradley und Lovejoy[1]), welche als die ersten versuchten, in technischem Maasse die Verbrennung des Luftstickstoffs durchzuführen, und zu diesem Zwecke die Atmospheric Products Company in Niagara Falls gründeten. Ihr Apparat, welcher freilich über das Stadium grösserer Versuche hinaus kaum tätig gewesen ist, ist so oft schon beschrieben worden, dass ich hier nur an die Grundzüge seiner Einrichtung und Arbeitsweise erinnern möchte (Fig. 191 u. 192). Er bestand aus einem etwa 1,5 m hohen und 1,2 m weiten stehenden Cylinder, dessen Innenwand eine Anzahl Kränze von Platindrahtspitzen trug. Auf der stählernen Achse des Cylinders, welche durch einen auf seinem Deckel montierten Elektromotor in rasche Umdrehung versetzt werden konnte, waren in 23 wagerechten, mit denen der Platindrahtkränze zusammenfallenden Ebenen je eine Anzahl dünner Messingspeichen angebracht, an deren Enden wiederum Platindrähte sich befanden. Die Drahtspitzen der Innenwand wurden mit dem negativen, die Achse mit dem positiven Pol einer Gleichstrommaschine verbunden, welche 10000 bis 15000 Volt zu liefern vermochte. Wurde jetzt die Achse mit ihren

Fig. 191.

Fig. 192.

Speichen in Drehung versetzt, so sprangen Funken über, sobald eine Speichenspitze einem feststehenden Platindraht bis auf etwa 3 mm nahe kam. Der Funken blieb so lange erhalten, bis die beiden Spitzen 10 bis 15 cm sich voneinander entfernt hatten. Dann riss er ab, aber es sprang alsbald von einer anderen Spitze, welcher sich die Speiche inzwischen genähert hatte, ein Funken über u. s. f., so dass dauernd, nur an wechselnden Stellen, eine grosse Anzahl von Funken im Apparat überschlugen. Vor jede an der Innenwand des Cylinders befindliche Platinspitze war an seiner Aussenseite eine kleine Drosselspule geschaltet, deren Aufgabe es ist, bei dem plötzlichen Einschalten durch den Funkenübergang eine der aussen angelegten entgegengesetzt gerichtete EMK durch Induktion zu erzeugen, den Anfangs-

1) Electroch. Industry 1, 20 u. 100 (1902); F. Haber, Z. f. Elektroch. 9, 381 (1903) u. ff. und Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 256 u. 257.

strom also nicht zu stark werden zu lassen, und bei der Entfernung der vom Funken verbundenen Elektroden eine mit der äusseren gleich gerichtete EMK zu geben, also das Abreissen der Funken zu verzögern. Ein solcher Apparat erteilte einem kräftigen, durch ihn hindurchgesandten Luftstrome von stündlich 11,3 cbm einen Gehalt von 2 bis 3 % Stickstoffdioxyd und erzeugte auf 1 Kilowattstunde etwa 88 g Salpetersäure bei einer Leistung von 10 Kilowatt. Bei 10000 Volt kommt dann auf alle gleichzeitig brennenden Lichtbögen 1 Amp., d. h., da nach Habers Schätzung von den in der Sekunde möglichen 6900 Funkenstrecken zur gleichen Zeit immer etwa 300 brennen, kommen auf die einzelne Funkenstrecke nur einige Tausendstel Ampère. Eine so kleine Stromstärke ist nötig, wenn die von Bradley und Lovejoy für den Apparat angestrebte Arbeitsweise von diesem auch erfüllt werden soll, d. h. wenn er möglichst dünne Funken liefern soll. Denn wie man sich bei jedem Induktorium oder Hochspannungstransformator leicht überzeugen kann, ist eine in Gestalt dünner Funken sich vollziehende Entladung nur bei kleinen Stromstärken möglich und führt deren Steigerung sehr bald zur Ausbildung von Funken, welche von einer matten leuchtenden Aureole umgeben sind, also nicht mehr scharf abgegrenzt erscheinen, und schliesslich zum Auftreten flackernder Flammenbänder (Versuch). Würden letztere im Bradley-Lovejoyschen Apparate erscheinen, so würden ihn die Flammen bald stark erfüllen, und der beabsichtigte Zweck wäre vereitelt, abgesehen von der dem ganzen Bestande des Apparates durch solche Erscheinungen drohenden Gefahr. Die geringe Einfachheit der Bradley-Lovejoyschen Arbeitsweise und das Erfordernis, eine grosse Anzahl ihrer verwickelten Apparate in Betrieb zu setzen, wenn man mit ihnen den Bedürfnissen einer grossindustriellen Anlage genügen will, haben es bedingt, dass dieses Verfahren sich nicht als lebensfähig erwiesen hat.

Ein Mittel, die Stromstärken von Funkenentladungen zu vergrössern, besteht darin, dass man einen Kondensator, z. B. eine Leydener Flasche, der Funkenstrecke parallel schaltet (Versuch). Diese Erscheinung liegt dem Vorschlage von Kowalski und Moscicki[1]) zu Grunde (Fig. 193), welche in eine Hochspannungsleitung, z. B. von 50000 Volt, eine Anzahl Lichtbögen *k* und Kondensatoren *g* parallel anordneten und letztere durch die Spule *i* mit den Funkenstrecken parallel schalteten. Dadurch wurden in der einzelnen, 24 cm langen Funkenstrecke Stromstärken bis zu 0,05 Amp. erreicht, also mehr als dem zehnfachen Betrage derjenigen, welche im Bradley-Lovejoyschen Apparat auftraten, und dem einzelnen Apparat konnten hier 24 Kilowatt zugeführt werden. Diese lieferten auf 1 Kilowattstunde 48 g Salpetersäure; diese Ausbeutezahl darf freilich zur vergleichenden Beurteilung der Leistungen der Gleichstromfunken- und der Kondensatorentladung nicht herangezogen werden, da sie offenbar sich nur auf die angewandte Primärenergie bezieht. Auch diese Anordnung entspricht den Anforderungen der Technik noch keineswegs, da sie eher noch verwickelter ist als die vorher beschriebene, und der einzelne Apparat ebenfalls keine grösseren Energiemengen aufzunehmen vermag. Wenn es gelänge, Kondensatoren von sehr grosser Kapazität und von guter Haltbarkeit herzustellen, könnte der Gedanke von Kowalski und

Fig. 193.

Moscicki immerhin der Aufgabe der Stickstoffverbrennung nützlich werden. Vorläufig hat es sich als technisch undurchführbar gezeigt, den Luftstickstoff mit Hilfe von Funkenentladungen zu verbrennen. Daraus folgt natürlich noch nicht, dass die Funkenentladung an sich zu diesem Zwecke unbrauchbar wäre.

Zur Zeit ist man auf anderem Wege der Lösung des Problems schon beträchtlich näher gekommen. Ein zwischen zwei Polen in der Luft brennender Flammenbogen ist ein beweglicher Leiter; ein solcher wird von einem Magnetfelde, dessen Kraftlinien er kreuzt, in einer zu deren Richtung senkrechten Ebene abgestossen; ein Flammenbogen erfährt durch diese magnetische Wirkung eine immer stärkere Dehnung, die ihn schliesslich zum Abreissen, zum Verlöschen bringt. Man kann nun die abwechselnde starke Erhitzung von Luftmassen und deren rasche Abkühlung dadurch zu erreichen suchen, dass man den Flammenbogen

1) Amerik. Pat. Nr. 754147; Electroch. Industy **2**, 152 (1904).

zwischen zwei Elektroden erzeugt und ihn dann durch magnetische Wirkungen ausbläst, worauf er dann an der Ausgangsstelle aufs neue entsteht u. s. w.

Eine kräftig abstossende Wirkung übt schon das von einem, Flammenbögen liefernden Strome

Fig. 194.

hervorgerufene Magnetfeld auf dessen Strombahn aus (Versuch). Diese in der Einrichtung der Hörnerblitzableiter benutzte Erscheinung [1]) ist auch versuchsweise von Siemens & Halske

Fig. 195.

1904 zur Stickstoffverbrennung herangezogen und in dem durch Fig. 194 dargestellten Apparat ausgeführt worden [2]). Auch ein Patent von Peterson [1]) sucht diese Arbeitsweise zu benutzen. Technische Erfolge scheinen mit ihr aber noch nicht erzielt zu sein.

1) Vergl. auch O. Scheuer, Z. f. Elektroch. **11**, 570, 575 (1905).

2) G. Erlwein, Vortrag am 24. April 1906 im Berliner Elektrotechnischen Verein.

Um so grössere Bedeutung besitzt aber ein Verfahren, bei welchem das Auseinanderblasen eines Flammenbogens mit einem besonderen, von aussen angebrachten Magneten bewirkt wird. Ein solcher vermag, wie schon Ruhmkorff beobachtete und Plücker [2]) 1861 näher studierte, einen zwischen zwei nur wenig auseinander stehenden Elektroden brennenden Gleichstromflammenbogen zu einer halbkreisförmigen Scheibe auszudehnen, während bei Wechselstrom zwei solcher Halbkreise, einer nach oben, der andere nach unten, entstehen, welche je nach der Verschiebung der Phasen des Wechselstroms als zwei etwas gegeneinander verschobene Hälften einer Flammenscheibe erscheinen. Dass in dieser in raschem Wechsel und in grosser Anzahl die zwischen den Elektroden immer wieder entstehenden und vom Magneten gedehnten und schliesslich ausgeblasenen Flammenbögen sich folgen, lehrt das Aussehen der von konzentrischen Halbkreisen durchzogen erscheinenden Flammenscheibe Fig. 195 (Versuch) [3]). In derartigen Entladungen kann man nun mit einer verhältnismässig sehr einfachen Apparatur grosse Mengen elektrischer Energie zur Erzeugung mächtiger, sehr heisser Flammenbögen benutzen, mit denen gewaltige, den Flammenbögen zugeführte Luftmassen auf die zur reichlichen Stickoxydbildung erforderliche Temperatur gebracht werden können.

Es ist das grosse Verdienst der beiden Norweger Birkeland und Eyde, diesen Weg zur technischen Stickstoffverbrennung zuerst als gangbar erkannt und darauf zum erstenmal diesen wichtigen Prozess in fabrikmässigem Umfange durchgeführt zu haben.

1) Franz. Pat. Nr. 349227 (1905).

2) Pogg. Ann. **113**, 252 u. ff. (1861).

3) Städtischer Wechselstrom von 110 Volt Netzspannung wurde mit 200 Amp. in Transformatoren geführt und auf 4000 Volt transformiert. Der Sekundärstrom wurde durch eine Drosselspule und dann an zwei auf Glassfüssen in einer Messingfassung beweglich angeordnete, wagerecht einander gegenüber gestellte Elektroden geleitet. An Hartgummigriffen können sie während Stromdurchgang in richtigen Abstand gebracht werden. Von den Elektroden nur durch eine starke, senkrecht gestellte Asbestplatte getrennt, war der Elektromagnet so aufgestellt, dass seine 5,5 × 5,5 qcm grosse Endfläche die Asbestplatte von hinten fast berührte. Er wurde mit 20 Volt und 16 bis 18 Amp. betrieben und gab, wenn die Elektroden aus Kohlenstäben (12 mm Durchmesser) bestanden, bei 5 bis 6 Amp. und mindestens 1000 Volt an den Polen des Sekundärstromes eine Scheibe von etwa 24 cm im Durchmesser. Mit Elektroden aus Kupferrohr ist der Durchmesser etwas kleiner, und man tut bei dem Versuch gut, durch Anlegen eines dünnen Kohlenstabes als Brücke von Elektrode zu Elektrode den Bogen zu entzünden.

Der von ihnen für grössere Versuche benutzte Apparat[1]) (Fig. 196) bestand in einem aus feuerfestem, isolierendem Stoffe hergestellten, schmalen Kasten mit ebenen Wänden auf seinen Breitseiten, welcher, auf hoher Kante ruhend, an zwei entgegengesetzten Stellen in der Mitte seiner Schmalseiten von zwei wagerechten, aus Kupfer bestehenden Elektroden durchsetzt wird, während gegenüber der Mitte der Breitseiten die Pole eines **U**-förmig gestalteten Elektromagneten münden Die zu erhitzende Luft wird von unten ein- und nach erfolgter Beladung mit Stickoxyd an der oberen Seite der Oefen ausgeführt und von hier nach den zum Auffangen des unterwegs aus dem Stickoxyd durch den überschüssigen Luftsauerstoff gebildeten Stickstoffdioxyds und zu seiner Umwandlung in Salpetersäure dienenden Absorptionstürmen geführt.

Für den Grossbetrieb ist die Einrichtung der Oefen eine ähnliche. Hierüber verdanken wir O. N. Witt wichtige Mitteilungen[2]). Die Birkeland-Eyde-Oefen, von denen Fig. 197 einen im Bau begriffenen zeigt, werden für Leistungen von je 500 Kilowatt gebaut; der Flammenbogen wird mit 5000 Volt Wechselstrom zwischen wassergekühlten Kupferelektroden betrieben und von dem Elektromagneten, welcher Gleichstrom im Betrage von nahezu 10 % der in den Ofen gesandten Energie erhält, zu einer gewaltigen, etwa 2 m im Durchmesser betragenden Scheibe zerblasen. Durch den von dieser elektrischen Flamme erfüllten Ofen werden in jeder Minute 25 cbm Luft hindurchgeleitet und erhalten dabei einen Gehalt von nahezu 2 % Stickoxyd. Die Salpeterfabrik in Notodden in Norwegen arbeitet mit drei solchen Oefen (Fig. 198 zeigt das Innere des Ofenhauses), also mit 1500 Kilowatt, welche sie mit einer einem Wasserfalle des Tin-Elf entzogenen Wasserkraft betreibt.

Fig. 196. Inneres der Versuchsstation Ankerlökken.

Die im Dauerbetrieb mit dieser Anlage erzielte Ausbeute an gebundenem Stickstoff entspricht nach den vorliegenden, den Ort der Messung (Dynamo oder Flammenbogen) nicht angebenden, aber vermutlich auf die Dynamomaschine sich beziehenden Messungen für 1 Kilowattstunde

1) J. S. Edstrom, Electrochem. Industry 2, 399 (1904); ferner Birkeland und Eyde, Engl. Pat. Nr. 20049 (1903); Franz. Pat. Nr. 335692 (1903); Z. f. Elektroch. 11, 252 (1905).

2) Prometheus Nr. 841—843, Jahrg. 17 (November und Dezember 1905) und in: Das neue Technisch-Chemische Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin und die Feier seiner Eröffnung. Berlin, Weidmannsche Buchhandlung.

Diesen Abhandlungen entstammen auch die hier wiedergegebenen Abbildungen Fig. 196 bis 198. Die Ueberlassung von deren Clichés hat Herr Geheimrat Prof. Dr. O. N. Witt gütigst vermittelt, und ich spreche ihm dafür den verbindlichsten Dank aus.

70 bis 83 g wasserfreier Salpetersäure, 500 bis 600 kg HNO_3 auf das Kilowattjahr, und erreicht gelegentlich noch beträchtlich höhere Beträge. Rechnet man mit O. von Miller[1]) eine aus Wasserkraft gewonnene Kilowattstunde zu 0,5 Pfennig[2]), so beträgt der Preis der zur Erzeugung von 1 kg Nitratstickstoff erforderlichen elektrischen Energie 29 Pfennig, während die gleiche Menge Stickstoff im Chilesalpeter zur Zeit 1,25 Mk. kostet[3]). Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die Stickstoffverbrennung durch elektrische Entladungen auch ökonomisch durchführbar ist. Freilich ist noch ein weiter Weg von den mit grossen Luftmassen verdünnten Stickstoffoxyden bis zur reinen Salpetersäure, bezw. zu den Alkalinitraten. Zur Zeit gewinnt die Salpeterfabrik in Notodden aus ihren Stickstoffoxyden durch die Einwirkung von Wasser, welches den im Flammenbogen behandelten Gasen in den schon erwähnten Absorptionstürmen entgegenrieselt, etwa 40 prozentige Salpetersäure. Diese hätte ein zu geringes Absatzgebiet und wird daher mittels Kalkstein in Calciumnitrat verwandelt, welches für mancherlei chemische Umsetzungen, nach Ueberführung in basisches Salz auch für Düngezwecke, sehr geeignet ist.

Fig. 197. Grosser Ofen der Fabrik Notodden im Bau.

Die der weiteren Verarbeitung der Stickoxyde entgegenstehenden Schwierigkeiten und die Aussichten, diese zu überwinden, will ich hier nicht berühren, zumal sie von anderer Seite noch gewürdigt werden sollen, sondern will mich auf die Erörterung der elektrischen Verhältnisse beschränken.

1) Z. f. Elektroch. 7, 172 (1900).

2) D. h. die Jahrespferdekraft zu 24 Mk., während O. N. Witt deren Preis für die in Betracht kommenden norwegischen Verhältnisse zu 12 Mk. angibt.

3) 100 kg mit im Mittel 96 % $NaNO_3$ zu 20 Mk. gerechnet.

In dieser Hinsicht wird man zweifellos sagen müssen, dass Birkeland und Eyde zum ersten Male die so vielfach bearbeitete Stickstoffverbrennung in einer technisch lebensfähigen Gestalt durchgeführt haben, und zwar vor allem durch die mit grosser Einfachheit verbundene Aufnahmefähigkeit ihres Apparates für grosse Mengen elektrischer Energie. Sicher ist, dass diese Art der Lösung des Problems nicht die einzige bleiben wird; ebenso sicher aber ist, dass neue Wege zu demselben Ziele von der Technik nur dann mit gleichem oder grösserem Erfolge beschritten werden können, wenn die dann zur Anwendung kommenden Apparaturen mit ähnlicher Einfachheit grosse Mengen elektrischer Energie zur Lufterhitzung auszunutzen gestatten.

Wenn ich dies ausspreche, so mache ich dabei die auch meinen voraufgehenden Darlegungen zu Grunde liegende Voraussetzung, dass für die Stickstoffverbrennung in erster Linie der Betrag der elektrischen Energie bestimmend, der Vorgang der mittels elektrischer Entladungen sich vollziehenden Stickoxydbildung nur eine Wärmewirkung des Stromes ist und an sich von der Form von dessen Entladung nicht abhängt. Die Entladungsform würde dann nur mittelbar wirksam sein, indem sie einerseits für die rasche Abkühlung der mit Stickoxyd beladenen Gase bestimmend sein kann, anderseits dafür maassgebend ist, dass die von der Dynamomaschine erzeugte elektrische Energie möglichst verlustlos zur Entladung gelangt.

Dass die Stickoxydbildung eine lediglich thermische Wirkung der Entladung ist, hat wohl zuerst Berthelot[1]) ausgesprochen, als er fand, dass dieser Vorgang niemals beim Ausgleich der sogen. stillen Entladung durch die Luft eintrat, immer aber, sobald elektrische Funken diese durchschlugen. Muthmann und Hofer[2]) zeigten dann, dass die Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme ganz so verläuft, zu einem Gleichgewicht führt, wie man es aus der Bildungswärme und dem sonstigen Verhalten des Stickoxyds voraussagen musste, und Haber[3]) wies von der gleichen Grundlage darauf hin, dass Bradley und Lovejoy sowie

Fig. 198. Inneres des Ofenhauses der Salpeterfabrik.

1) Berthelot, Ann. de Chim et de Phys. [5] **12**, 446 (1877). „Ainsi ce n'est guère que sur le trajet même des étincelles et à la faveur de la haute température qu'elles développent que les composés nitreux prennent naissance“.

2) a. a. O.

3) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 250ff.

Birkeland und Eyde trotz der ganz verschiedenen von ihnen benutzten Entladungsflammen, doch zu etwa den gleichen Ausbeuten an Stickoxyd gelangten, indem sie nur für das als besonders wichtig für die Stickoxydbildung von der Theorie erkannte, rasch aufeinander folgende Entzünden und Abreissen der Entladung sorgten.

Dem stehen mancherlei gegenteilige Aeusserungen in der Literatur gegenüber. So schliesst von Lepel[1]) aus seinen Versuchen, dass Gleichstrom für die Stickoxydbildung günstiger sei als Wechselstrom, und Scheuer[2]) sagt: Von hervorragender Wichtigkeit ist die Art des angewendeten Stromes, seine Frequenz, Spannung und Stromstärke, mit welchen unter sonst gleichen Umständen die Resultate anders ausfallen. Auf genaueren Messungen der zur Beurteilung dieser Fragen allein in Betracht kommenden Energieverbrauchs der Entladung selbst beruhen diese Angaben freilich nicht.

Ich hatte im vergangenen Sommer Gelegenheit, diesen Fragen durch Versuche näher zu treten, deren Ergebnis für die Unabhängigkeit der Stickoxydausbeute von der Art der Entladungen spricht. Es wurden dabei kurze und kleine Flammen im niedrig gespannten Gleichstrombogen mit langen und dünnen hochgespannten Wechselstromfunken verglichen. Die Messung der Energie der ersteren ist sehr leicht, wenn man einer genügend hohen Gleichstromspannung Ballastwiderstände von hinreichendem Betrage vorschaltet, um ein ruhiges Brennen des Flammenbogens zu erzielen. Dazu wurden von den 500 Volt der städtischen Strassenbahn durch Glühlampenwiderstände so viel vernichtet, dass für den Flammenbogen 60 bis 70 Volt übrig blieben und dieser mit etwa 2 Amp. brannte. Die Wechselstromfunkenstrecken wurden mit Hochspannungstransformatoren der hiesigen Firma Koch und Sterzel[3]) erzeugt. Den Herren Koch und Sterzel möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen, dass sie mir die Einrichtungen ihres Laboratoriums bereitwilligst zur Verfügung stellten und mir durch ihre Ratschläge zu dem folgenden Verfahren der annähernden Bestimmung der Energie einer Wechselstromfunkenstrecke verholfen haben.

Sei L die mittels Wattmeter bestimmte, an die Primärklemmen des Transformators angelegte Energie, so leistet diese bei einem nur mit einer Funkenstrecke belasteten Transformator im wesentlichen folgende Arbeiten:

1. Ueberwindung des Widerstandes w_1 der Primärwicklung mit der Primärstromstärke i_1.

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 1251 (1903); **37**, 712 (1904).

2) Z. f. Elektroch. **11**, 580 (1905).

3) Drudes Ann. **14**, 547 (1904) und Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen, Bd. 8.

2. Ueberwindung des Ohmschen Widerstandes w_2 der Sekundärwicklung mit der Stromstärke i_2.

3. Ueberwindung des induktiven Widerstandes der Sekundärwicklung $= v_i$.

4. Magnetische Arbeit im Eisenkern $= v_e$.

5. Lieferung der Funken $= x$.

Somit gilt:

$$L = i_1^2 w_1 + i_2^2 w_2 + v_i + v_e + x. \quad (1)$$

Hierin lassen sich i_1, w_1 und w_2 unmittelbar, i_2 aus dem Uebersetzungsverhältnis des Transformators bestimmen. v_i konnte nicht gemessen werden, doch liess sich schätzen, dass v_i nicht grösser als $i_2^2 w_2$ sein konnte, und da dieser Betrag stets nur klein war, wurde v_i vernachlässigt.

Zur Ermittlung von v_e, den „Eisenverlusten“ wurde für den Leerlauf des Transformators gesetzt:

$$L_1 = i_1^2 w_1 + i_2^2 w_2 + v_e \quad (2)$$

und danach v_e für verschiedene Werte von L_1 und für die zugehörigen Primärklemmenspannungen ermittelt und die so gefundene Beziehung durch eine Kurve wiedergegeben. Unter der Voraussetzung, dass die Eisenverluste lediglich von der Primärspannung abhingen, wurde nun auch beim belasteten Transformator die Primärspannung gemessen und der für diese aus der Kurve sich ergebende Werte von v_e in Gleichung (1) eingesetzt. In dieser Weise konnte x wohl wenigstens annähernd ermittelt werden.

Die Versuche wurden in konisch zulaufenden, von unten nach oben von Luft durchströmten Gasgefässen ausgeführt, welche an ihrer weitest ausgebauchten Stelle zwei gegenüberliegende Oeffnungen zur Einführung der Elektroden besassen. Die Ergebnisse der Versuche waren folgende:

I. Gleichstromflammenbogen.

Versuch Nr.	Mittlere Stromstärke in Ampère	Mittlere Spannung in Volt	Wattverbrauch	Versuchsdauer in Minuten	Während des Versuches traten an Luft in den Apparat Liter	Gefunden Gramm HNO_3	Für eine Kilowattstunde entstanden Gramm HNO_3
1	1,8	65,5	118,6	15	3 0	0,148	5,0
2	2,0	65	130	15	4,0	0,247	7,6
3	2,0	65	130	15	4,2	0,241	7,4

II. Wechselstromfunkenstrecke.

Versuch Nr.	L	$i_1^2 w_1$	$i_2^2 w_2$	v_e	i_1 in Ampère	Primärspannung in Volt	Wattverbrauch der Funkenstrecke	Versuchsdauer in Minuten	Während des Versuches traten an Luft in den Apparat Liter	Gefunden Gramm HNO_3	Für eine Kilowattstunde entstanden Gramm HNO_3
	in Watt										
4	210	6,6	7,1	60	7,4	58,2	137	15	3,8	0,194	5,7
5	207	7,1	8,3	55	7,7	56,5	135,5	15	3,8	0,215	6,4
6	123	3,3	2,5	65	3,8	59,5	52	53	12,2	0,307	6,7
7	126	4,0	3,0	56	4,2	54,5	63	50	11,2	0,375	7,1

Die Durchflussgeschwindigkeit der Luft war bei den Versuchen 4 bis 7 etwa die gleiche wie bei 2 und 3; der Verschiedenheit des Wattverbrauchs der Funkenstrecke bei 4 und 5 einerseits, 6 und 7 anderseits entsprechen Funkenlängen von 13 bis 14 cm, bezw. 7 bis 7,5 cm Länge. Soweit die Genauigkeit dieser Messungen reicht, lehrt sie, dass unter sonst gleichen Umständen die gleiche Menge elektrischer Energie auch etwa die gleiche Menge Stickstoff oxydiert, gleichgültig, ob die Entladung in so verschiedenen Formen wie dem mit verhältnismässig grosser Stromstärke und niederer Spannung betriebenen Gleichstromflammenbogen oder den eine hohe Spannung und sehr kleine Stromstärke verbrauchenden Wechselstromfunken vor sich geht. Voraussetzung ist nur, dass die Abkühlung der Verbrennungsprodukte gleich rasch sich vollzieht, was bei der kurzen, heissen Flamme und der Funkenstrecke annähernd der Fall gewesen sein dürfte.

Zum Schluss wollen wir vor die Frage treten, in wie weit bereits Andeutungen darüber zu finden sind, dass die von Birkeland und Eyde erreichten Stickoxydausbeuten sich noch vergrössern liessen. Wenngleich schon heute der Kraftpreis für das Kilo gebundenen Stickstoffes recht niedrig ausfällt, werden wir doch ohne weiteres vor jene Frage gestellt durch den von Witt schon angedeuteten Umstand, dass bei der heutigen Kraftausnutzung nicht weniger als 2,7 Millionen PS. erforderlich wären, um in einem Jahre die 1,5 Millionen Tonnen Natronsalpeter herzustellen, welche im Jahre 1905 an Chilesalpeter verbraucht worden sind. Da Deutschland hiervon etwa ein Drittel verbraucht, so wären für dieses allein 0,9 Mill. PS. erforderlich. Diese Energiemengen sind gewaltige. Bedenkt man aber, dass zur Zeit weit über 0,5 Millionen Pferdestärken aus den Hochofengichtgasen und Kokereigasen allein der rheinisch-westfälischen Industrie billig gewonnen werden könnten, wenn man für sie ausreichend Verwendung hätte[1]), so erscheint auch die Beschaffung solch ausserordentlich hoher Energiemengen für die Ingenieurkunst als nichts Unmögliches.

Von dem Betrage der bei der Verbrennung des Luftstickstoffs vielleicht erreichbaren Ausbeuten kann man sich nun eine ungefähre Vorstellung machen. Ausgehend davon, dass Brode im unteren Teile der in Luft brennenden Hochspannungsflamme bis 8 % Stickoxyd fand, und unter der Annahme, dass beim Arbeiten im grossen eine noch höhere Temperatur, und damit etwa 10 % NO erreicht würden, ergibt sich nach Nernsts Untersuchungen eine Flammentemperatur von 4200°. Unter Voraussetzung rascher Wiederabkühlung berechnet Haber für diese Temperatur eine Ausbeute von 212 g HNO_3 auf 1 Kilowattstunde, während 1000° tiefer höchstens 93,5 g HNO_3 auf die gleiche Energiemenge zu erwarten sind.

Letzterer Ausbeutewert liegt den von der Technik gewonnenen Beträgen schon ziemlich nahe, und man sieht, dass eine beträchtliche Erhöhung derselben nur durch Steigerung der Temperatur der elektrischen Entladung und zugleich durch weitgehende Annäherung an eine ideal schnelle Abkühlung der erhitzten Gase erreichbar ist.

In letzterer Hinsicht ist nun zu berücksichtigen, dass man zwar durch die Wahl der geeigneten Entladungsbedingungen die Wiederzersetzung des Stickoxyds in den äusseren Teilen der Entladungszone ausschliessen kann[1]). Aber es bleibt immer noch die Wärmestrahlung der elektrischen Entladung, welche die Temperatur in den die Entladungszone verlassenden Gasen auf einer für deren Stickoxydgehalt gefährlichen Höhe halten kann. Dieser Schwierigkeit begegnet man zur Zeit allgemein durch Kühlung der elektrisch erhitzten Gase, und zwar durch Luftkühlung: man führt einen sehr raschen Luftstrom durch die Entladungsgefässe, von dem immer nur ein Teil von der elektrischen Entladung getroffen und von dem anderen Teile rasch aus deren Wärmestrahlungsbereich entfernt wird[2]), eine auch für die Schonung der Apparatur gewiss wichtige Maassnahme. Auch Birkeland und Eyde machen hiervon Gebrauch. Denn während bei 3200°, der der von ihnen erhaltenen Ausbeute entsprechenden Temperatur, in der Luft etwa 5 % NO im Gleichgewicht möglich sind, haben die den Birkeland-Eyde-Ofen verlassenden Gase nur 2 % NO.

Wie weit es möglich ist, die Temperatur des magnetisch zerblasenen Flammenbogens zu steigern, kann erst nach genauer wissenschaftlicher Erforschung dieser schönen Erscheinung gesagt werden. Anderseits ist es eine allem Anschein

---

1) Herr Dr. V. Engelhardt machte mich darauf aufmerksam, dass in naher Zukunft, in welcher die elektrische Stahlgewinnung sicherlich rasch an Bedeutung steigen wird, die Eisenindustrie selbst diese für Triebkraft von ihr schon heute in erheblichem Maasse herangezogenen Kräfte in immer grösserem Umfange ausnutzen wird. Das muss zugegeben werden. Immerhin scheint es recht wohl möglich, dass bei sorgfältiger Herbeiziehung aller Kräfte auch dann noch für die Stickstoffverbrennung ein beträchtlicher Rest der grossen, heute unbenutzten Kräfte verbleiben könnte. (Anmerkung bei der Korrektur.)

1) Hierbei ist angenommen, dass die Birkeland-Eydesche Flammenscheibe überall gleich heiss ist, was sicherlich noch zu erweisen ist.

2) Auf diesen wichtigen Umstand hat wohl zuerst von Lepel, Wied. Ann. **46**, 322 (1892) und a. a. O. hingewiesen. Vergl. auch Muthmann und Hofer a. a. O.; ferner von A. Stavenhagen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2171 (1905).

nach zur Zeit eifrig bearbeitete hochwichtige Aufgabe der Elektrotechnik, nach anderen ähnlich einfachen elektrischen Entladungsflammen zu suchen, welche vielleicht noch höhere Temperaturen zu gewinnen erlauben. Wie aber auch diese Temperaturen gewonnen sein mögen, ihre volle Ausnutzung für die Stickoxydgewinnung wird durch Benutzung rationeller Kühlungen wesentlich befördert werden. Dabei wird freilich noch zu entscheiden sein, ob der hierdurch erreichte Gewinn die Kosten zu decken vermag.

Zur Zeit scheinen die Bemühungen, die Ausbeuten der Stickstoffverbrennung in der Flammenscheibe zu erhöhen, sich auf rein elektrotechnischem Gebiete zu bewegen, indem man sucht, die von der Dynamo gelieferte Primärenergie mit möglichst geringen Verlusten zur Entladung zu bringen. Doch lässt sich über den Grad der hier wirklich bestehenden Mängel (Phasenverschiebung) zur Zeit ebensowenig wie über die Wirkung der vorliegenden Verbesserungsvorschläge [1]) mangels eingehender Untersuchungen ein Urteil fällen.

Neben den die elektrischen Verhältnisse und die Kühlung betreffenden Maassnahmen sind nun noch einige weitere Mittel vorhanden, die Ausbeute bei der Stickstoffverbrennung zu steigern. Eines derselben ist die schon von Muthmann und Hofer [2]) vorgeschlagene und von ihnen erfolgreich benutzte Vermehrung des Gasdruckes im Entladungsraume. Das Gleichgewicht

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

kann freilich bei gleichbleibender Temperatur durch Druckänderungen nicht verschoben werden; aber eine Druckvermehruag erhöht stets den Leitungswiderstand der Gase sehr beträchtlich und kann dadurch zur Steigerung der Flammentemperatur beitragen.

1) Badische Anilin- und Sodafabrik, Engl. Pat. Nr. 5688, 1904; D. R.-P. Nr. 168601 (1906).

2) a. a. O.; vergl. auch E. Marquard und H. Viertel, Amerik. Pat. Nr. 804021 (1905), gleich den Franz. Pat. Nr. 335453 und Nr. 339730 von Siemens & Halske.

Ein weiterer, von der Theorie angezeigter Weg der Ausbeuteverbesserung bei der Stickstoffverbrennung ist der schon von Lord Rayleigh — freilich unter anderen Gesichtspunkten — eingeschlagene, statt der atmosphärischen Luft ein Stickstoff-Sauerstoffgemenge von etwa gleichen Raumteilen beider Gase anzuwenden. Dadurch lässt sich eine Ausbeutesteigerung von nahezu einem Viertel der mit Luft gewonnenen erwarten [1]). Eine etwa in dem genannten Verhältnis zusammengesetzte Gasmischung erhält man durch Absiedenlassen verflüssigter Luft, während recht reiner Stickstoff zurückbleibt. Da man diesen gerade zur Herstellung des Kalkstickstoffs braucht, so hat Ph. Guye kürzlich der Möglichkeit einer zukünftigen chemischen Grossindustrie gedacht [2]), bei welcher die Anwendung der niedrigsten und der höchsten Temperaturen zusammen arbeiten könnten, zur Verwertung des billigsten Rohmaterials, des atmosphärischen Stickstoffs.

Ob die oben erwähnten Verbesserungsmöglichkeiten sich auch mit wirtschaftlichem Nutzen verwirklichen lassen werden, oder ob die technische Ausgestaltung der Stickstoffverbrennung im wesentlichen auf elektrischem Gebiete sich vollziehen wird, kann erst die Zukunft zeigen. Jedenfalls erscheint nach allem Gesagten das Birkeland-Eyde-Verfahren nicht allein als ein solches von überraschender Einfachheit, sondern auch für den heutigen Stand der Technik von sehr befriedigender Vollkommenheit. Auch auf anderer, viel versprechender Grundlage wird — nach mir gewordenen Privatmitteilungen — schon in nächster Zeit die elektrische Stickstoffverbrennung in grösserem technischen Maasse durchgeführt werden; unzweifelhaft gehen wir in dieser Hinsicht einer sehr interessanten Zeit entgegen.

1) Muthmann und Hofer, a. a. O.

2) Chem. Ind. **29**, 85 (1906).

Diskussion.

Professor Haber-Karlsruhe: Ich habe ums Wort gebeten, um mich selbst zu berichtigen. Der Herr Vortragende hat auf eine Zahl Bezug genommen, welche ich für den Einfluss der Temperatur des Lichtbogens auf die erreichbare Ausbeute in meinem Buche über die „Thermodynamik technischer Gasreaktionen" angegeben habe. Ich habe dort abgeleitet, dass bei 4200 ^{0} C. Bogentemperatur 630 g HNO_3 4,71 Kilowattstunden fordern, bei 3200 ^{0} C. aber 315 g HNO_3 3,37 Kilowattstunden. Daraus folgt, wie man sofort sieht, für den ersteren Fall ein Ausbringen von 134 g HNO_3 pro Kilowattstunde, für den zweiten von 93,5 g HNO_3 für dieselbe Energie. Durch ein Versehen habe ich aber die von dem Herrn Vortragenden zitierte Ziffer von 212 g an Stelle der korrekten Zahl 134 g an der betreffenden Stelle drucken lassen.

Professor Warburg-Berlin: Tatsächlich ist die Ozonbildung bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft immer begleitet von einer Stickstoffoxydation. Wie gross die Ausbeute ist, hängt von der Entladungsform ab. Bei Versuchen, die ich kürzlich mit Herrn Dr. Leithäuser anstellte, wurden ungefähr 3 g Salpetersäure pro Kilowattstunde erhalten.

Es geht hieraus hervor, dass diese Art und Weise, den Stickstoff zu oxydieren, jedenfalls vorläufig technisch nicht in Frage kommen kann.

Professor Foerster-Dresden: Damit wären also die, die Wirkung der stillen Entladung betreffenden, gegenteiligen Angaben von Berthelot, auf welche ich mich stützte, widerlegt.

Professor Stavenhagen-Berlin: Ich möchte fragen, ob bei der Verbrennung des Stickstoffes in Sauerstoff auch der Versuch gemacht wurde, festzustellen, dass bei der Verbrennung nur NO gebildet wird. Es ist das vielleicht auch von Wichtigkeit für die thermodynamischen Verhältnisse, die Herr Geheimrat Nernst vorgetragen hat.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich darf vielleicht gleich hierzu bemerken, dass bei Temperaturen von etwa 2000°, wie es scheint, lediglich NO entsteht.

Dr. Brode-Ludwigshafen a. Rh.: Ich habe nachgewiesen, dass man in der Hochspannungsflamme Ozon bekommen kann, aber wenn man die Flamme frei brennen lässt, gewinnt man nichts, weil es sich in dem Abkühlungsgebiet zersetzt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Stickoxydul in gleicher Weise entsteht und wieder zerfällt. Meines Wissens ist bisher noch nicht Stickoxydul nachgewiesen worden.

Professor Stavenhagen-Berlin: Ich habe dasselbe auch bemerkt und festgestellt, dass die Verbrennungsprodukte auch bei Anwendung sehr tiefer Temperaturen nicht vollständig zu kondensieren sind, z. B. bei der Temperatur der siedenden flüssigen Luft. Ich vermute, dass sich bei der Verbrennung des Stickstoffes auch noch unbekannte Oxyde des Stickstoffes bilden, deren Siedepunkte dem des Stickstoffes vermutlich nahe liegen.

Geheimrat Nernst-Berlin: Aber nitrose Gase würde man doch sicherlich durch flüssige Luft kondensieren können.

Professor Stavenhagen-Berlin: Mir ist die Kondensation mit flüssiger Luft nicht vollständig gelungen; ein Teil entzog sich stets den Kondensationsversuchen und zeigte beim Zusammentreffen mit Wasserdampf saure Reaktion.

Geheimrat Hempel-Dresden: Die nitrosen Gase sind kondensierbar, bloss nicht durch einfache Kühlung. Man muss gleichzeitig filtrieren. Wenn Sie denselben Versuch wieder machen, so werden Sie die gesamte Menge kondensieren, wenn Sie sie noch durch ein Wattefilter hindurchgehen lassen. In dem gewöhnlichen Kondensationsapparat bekommt man sie nicht, weil sie als feiner Nebel schweben.

Dr. Escales-München: Ich möchte mir die Frage erlauben, ob man den Versuch gemacht hat, diese Verbrennungsvorgänge zu teilen. Wenn wir eine rein thermische Wirkung haben, so muss man wohl annehmen, dass die erste thermische Wirkung eine Dissociation ist, die den Stickstoff aktiviert. In zweiter Linie käme dann der Verbrennungsprozess. Davon ausgehend kann man vielleicht den Versuch machen, reinen Stickstoff auf eine sehr hohe Temperatur zu erhitzen, um ihn in die Atome zu zerlegen, den Sauerstoff aber nicht zu erhitzen. Man wird vielleicht dann günstigere Gleichgewichtsbedingungen bekommen. Hierbei würde man also zunächst den Stickstoff so hoch erhitzen, dass er aktiviert wird. Das ist der erste Prozess. Dann zur Durchführung des zweiten thermischen Vorganges hätte man diesen ganz hoch erhitzten Stickstoff mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammenkommen zu lassen. Man hat dann vielleicht günstigere Bedingungen zur Vereinigung von N und O zu NO.

Ich möchte mir die Frage erlauben, ob das technisch durchführbar ist. Natürlich müsste man dann mit Linde-Luft arbeiten, bezw. nach dem Linde-Verfahren zunächst reinen Stickstoff und Sauerstoff herstellen.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich darf vielleicht erwidern, dass eine Dissociation des Stickstoffs in die Atome bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Dr. Escales-München: Irgend etwas muss doch vorgehen, um den Stickstoff zu aktivieren.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich glaube nicht, dass reiner Stickstoff an sich aktivierbar ist. Sauerstoff ist aktivierbar, weil da Ozon entsteht. Aber beim Stickstoff ist etwas derartiges noch nicht beobachtet. Es ist ja natürlich aber immer möglich, dass man es eines Tages findet.

Ich möchte dann noch kurz auf die Anregung des Herrn Präsidenten Warburg zurückkommen. Danach wäre es also vielleicht doch möglich, dass im Lichtbogen die Bildung des Stickoxyds nicht rein thermisch ist. Das wäre ja zur Beurteilung dieser ganzen Frage von allerhöchstem Interesse. Meine Versuche sind alle rein thermisch, da habe ich keine elektrische Erhitzung angewandt. Also die thermodynamischen Erwägungen würden durch etwas Derartiges vollständig unberührt bleiben. Aber für die Theorie der Stickoxydbildung im elektrischen Lichtbogen, auf die ja der Herr Vortragende, Herr Foerster, so ausführlich eingegangen ist, ist ja offenbar der Gesichtspunkt von Herrn Warburg von allerhöchster Bedeutung und es wird vielleicht doch noch interessieren, wenn Herr Warburg uns seine Meinung darüber sagen möchte, ob vielleicht unter den elektrischen Verhältnissen des Lichtbogens eine nichtthermische Bildung des Stickoxyds eine Rolle spielen könnte.

Professor Warburg-Berlin: Ja, ich zweifle nicht daran, dass das der Fall ist. Wie viel — das ist natürlich ohne weiteres nicht zu sagen. Es wird neuerdings von manchen Autoren als bekannte Tatsache hingestellt, dass die Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen Entladung ein photochemischer Vorgang sei. Dass ein photochemischer Effekt hier mitspielt, ist ja zweifellos nach den Versuchen von Lenard, der gefunden hat, dass durch kurzwellige Strahlen Ozon in der Luft gebildet wird. Aber bei der stillen Entladung hat man es ausserdem mit bewegten Elektronen oder Ionen zu tun, welche in vielen Fällen ähnliche Wirkungen — z. B. Phosphoreszenz- und Fluoreszenzwirkungen — ausüben, wie die kurzwelligen Strahlen.

Also wodurch hier hauptsächlich der Effekt bedingt wird, durch kurzwellige Strahlen oder durch Elektronenstoss, das lässt sich nach meiner Ansicht heute noch nicht sagen. Wenn wir demnach auf die Frage kommen, was beim Lichtbogen, abgesehen von der Temperatur, wirksam ist, so mag das zum Teil kurzwellige Strahlung sein, die vom Lichtbogen ausgeht. Teilweise können aber auch elektrische Vorgänge, z. B. Ionenstösse mitspielen.

Professor Haber-Karlsruhe: Ich möchte fragen, wie es mit den Explosionsversuchen steht. Bei diesen würde doch wohl auch eine Lichtwirkung eine Rolle spielen? Dann würden Explosionsversuche, Lichtbogenversuche und thermische Versuche unter Umständen drei verschiedene Resultate bei derselben Temperatur ergeben.

Geheimrat Nernst-Berlin: Bei der Explosion ist doch wohl die Lichtentwicklung so schwach und die Temperaturen sind ja nicht so hoch, dass da merkliche Mengen ultravioletten Lichts erzeugt werden. Die Bildung von NO in Flammen können wir also wohl nach wie vor als rein thermische Vorgänge ansehen.

Dr. Byk-Berlin: Ich wollte mir die Frage erlauben, ob an dem Lichtbogen, soweit derselbe schwarz ist, überhaupt eine photochemische und eine thermische Wirkung getrennt voneinander unterschieden werden können. Wenn an sich durch die Temperatur bereits ein merkliches Leuchten eintritt, und wenn dieser Strahlungszustand im Gleichgewicht mit der Temperatur des Bogens ist, so ist doch zunächst einmal eine besondere photochemische Wirkung neben einer thermischen nicht anzunehmen. Beide treffen dann zusammen, da eben die Temperatur an sich die Lichtentwicklung bedingt. Von einer photochemischen Wirkung würde erst die Rede sein können, wenn der Strahlungszustand kein schwarzer wäre.

Professor Warburg-Berlin: Ich möchte darauf bemerken, dass in einem geschlossenen Raume dies zutreffen würde. Aber man hat es hier nicht mit einem geschlossenen, gleichtemperierten Raume zu tun, es sind vielmehr in der Nachbarschaft des Lichtbogens Teile, welche auf einer viel tieferen Temperatur sich befinden. Wenn diese bestrahlt werden von Strahlen, die von dem Lichtbogen ausgehen, dann wird eine andere Wirkung entstehen.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Dass noch nicht alle Vorgänge im Lichtbogen völlig aufgeklärt sind, darauf deutet vielleicht die fahle Farbe in dem äussersten Teile des Lichtbogens hin. Es ist noch nicht ganz einwandfrei konstatiert, was dort vor sich geht. Man bekommt, wenn man den Lichtbogen in Wasserstoff oder reinen Stickstoff übergehen lässt, eine ganz andere Form und Farbe des Lichtbogens.

Es ist von einer Seite behauptet worden, dass in der äussersten Zone des Lichtbogens sich Stickoxyd und Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd binden. Das ist unmöglich, weil die Temperatur zu hoch ist. Von anderer Seite ist die eigentümliche Farbe darauf zurückgeführt worden, dass dort Stickoxyd wieder zerfällt in Stickstoff und Sauerstoff. Auch das scheint mir vielleicht nicht ganz zutreffend, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei der verhältnismässig tiefen Temperatur schon sehr gering. Vielleicht handelt es sich hier um eigenartige Luminesзenzvorgänge.

Dr. Brode-Ludwigshafen a. Rh.: Dass in dem fahlleuchtenden Teile der Flamme Stickoxyd wieder zerfällt, habe ich meiner Meinung nach unzweifelhaft nachgewiesen [1]). Die Temperatur dieses Teiles wird etwa 1500 °C. betragen. Die Zahlen, die Herr Geheimrat Nernst aufgeschrieben hat, beziehen sich auf die Zeit, welche nötig ist, dass sich das Gleichgewicht bis zur Hälfte einstellt. Es braucht sich nun längst nicht die Hälfte zu zersetzen, sondern ein Teil von dem Stickoxyd, welches in höherer Konzentrationen aus den heisseren Teilen der Flamme hierher gelangt, um dieses fahlgelbe Leuchten zu verursachen. Dass im Stickstoff und Wasserstoff dieses Leuchten nicht zu stande kommt, erklärt sich daraus, dass keine derartige Reaktion stattfindet. Man kann daraus auch schliessen, dass Stickstoff an und für sich nicht aktiviert wird. Denn wenn wir eine Reaktion etwa:

$$N_2 \rightleftarrows N + N \text{ oder } 3N_2 \rightleftarrows 2N_3$$

bekämen und bei kühlen Temperaturen sich wieder N_2 bildete, müsste man die Entladung ebenso wie bei Luft in Form einer Flamme erwarten, aber dies ist in reinem Stickstoff und

1) Vergl. Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1905.

Wasserstoff nicht der Fall. Im Sauerstoff bekommt man eine kleine Flamme, welche ich darauf zurückgeführt habe, dass da im heissesten Teil Ozonbildung und im kälteren Teile Zurückbildung von O_2 stattfindet.

Kühne-Leipzig: Dass die Zersetzung des Stickstoffs mit fahler Flamme vor sich geht, lässt sich dadurch beweisen, dass eine Bunsenflamme, mit Stickoxyd oder Dioxyd gespeist, mit fahler Flamme brennt.

Herr Prof. Dr M. Le Blanc-Karlsruhe:

ÜBER DIE ANALYTISCHE BESTIMMUNG VON STICKOXYD IN LUFT, SOWIE ÜBER DIE DABEI EINTRETENDEN REAKTIONEN.

Bei einer Untersuchung über die Oxydation des Luftstickstoffs in der Hochspannungsflamme, die Herr Niiranen in meinem Institut vor etwa 5/4 Jahren begann, wurde die Menge des gebildeten Stickoxydes zuerst in der Weise bestimmt, dass das Gas zur Befreiung der Oxyde mit verdünnter Kalilauge (oder Wasser) von etwa 17° gewaschen und der Sauerstoffgehalt im Gasrest durch Schütteln mit Pyrogallol in einer Bunte-Bürette festgestellt wurde. Unter der Annahme, dass hierbei nur folgende Reaktion eintritt;

$$2\,NO_2 + 2\,H_2O = HNO_3 + HNO_2,$$

kann man den Prozentgehalt des in der Flamme gebildeten Stickoxydes berechnen. Dieses Verfahrens haben sich in den letzten Jahren verschiedene Forscher bedient, und auch in analytischen Lehrbüchern findet man erwähnt, dass obige Reaktion bei Anwendung von viel kaltem Wasser glatt verläuft.

Bestimmungsreihen, bei denen als Absorptionsmittel für die nitrosen Gase konzentrierte Schwefelsäure verwandt wurde, die dann im Lungeschen Nitrometer zersetzt wurde unter Abgabe von NO, ergaben bei sonst gleichen Bedingungen sehr erhebliche Abweichungen.

Da ich in der Literatur nicht genügend präzise Angaben für vorliegende Fälle finden konnte, so beschloss ich mit Herrn Niiranen, über die Analyse von Stickoxyden in Luft einige Versuche anzustellen; gerade im Hinblick auf die Wichtigkeit, die jetzt der Erzeugung von Stickoxyden zukommt, schien mir eine nochmalige Prüfung verschiedener Methoden nicht überflüssig. Dass auch andere Forscher derselben Ansicht sind, zeigen die vor kurzem von Raschig und namentlich von Lunge und Berl[1]) publizierten Arbeiten, die sich zum Teil auf denselben Gegenstand beziehen. Ich kann ihre Resultate hier nur gelegentlich streifen und muss mich begnügen, unsere eigenen Versuche mitzuteilen und einige theoretische Erörterungen daran zu knüpfen.

Zuerst orientierten wir uns darüber, in welcher Weise die Umsetzung von NO_2 mit Wasser und verdünnter Kalilauge bei Gegenwart von Luft verläuft.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **1904**, **1905**, **1906**.

Wir stellten NO_2 durch Erhitzen von Bleinitrat mit Sand her, indem wir über das Gemisch getrocknete Luft leiteten zur Entfernung der letzten Feuchtigkeit; die Gase passierten sodann ein eingeschaltetes Chlorcalciumrohr. Erst nachdem die regelmässige Entwicklung von NO_2-Gas etwa 2 Minuten gedauert hatte, führten wir eine beliebige Menge des Gases auf den Boden einer ein Liter fassenden Flasche, durch die vorher ebenfalls getrocknete Luft geleitet war. Nach Verschluss der Flasche wurde einige Zeit lang gewartet; sodann wurden 100 ccm etwa einprozentiger Kalilauge an der Wandung herabfliessen gelassen, die Flasche wieder geschlossen, geschüttelt, 20 ccm zur Bestimmung des gesamten Nitrit- und Nitratgehaltes nach der von Spiegel verbesserten Schulze-Tiemannschen Methode abgenommen und andere 20 ccm mit 0,1 n. $KMnO_4$-Lösung zur Bestimmung der salpetrigen Säure titriert. Vorher hatten wir uns noch überzeugt, dass die Schulze-Tiemannsche Methode, die bekanntlich vermittelst $FeCl_2$ bei überschüssiger Salzsäure allen Stickstoff in Form von NO-Gas über Natronlauge misst, bei Verwendung eines bekannten Gemisches von Nitrat und Nitrit in alkoholischer Lösung — das Nitrit war mit $KMnO_4$ titriert — völlig richtige Resultate liefert.

Es ergab sich, dass das Verhältnis von Nitrat:Nitrit sehr nahe 1 war, wenn das Schütteln unmittelbar nach dem Hereinbringen der Lauge geschah. Ich gebe folgende Analysen als Beispiele:

1. Gesamtmenge des angewandten NO_2, ausgedrückt als NO: 55,0 mg; gefunden Nitrit, ausgedrückt als NO: 27,3 mg; demnach bleibt für Nitrat, ausgedrückt als NO: 27,7 mg.

2. Gesamtmenge 61,1 mg; gefunden als Nitrit 30,4 mg; demnach Nitrat 30,7 mg.

Bemerkenswert ist, dass in einigen Fällen die Menge des Nitrits um einige Prozente die des Nitrats überwog; es deutet dies auf das Vorhandensein einer niederen Oxydstufe als NO_2 in dem Gase. Da Gummiverbindungen vorhanden waren (bei den zahlenmässig angegebenen Analysen waren sie auf ein Minimum gebracht), so erscheint diese Reduktion möglich, wenn es auch auffallend ist, dass die etwa

gebildeten niederen Oxydstufen durch den aus dem Bleinitrat stammenden Sauerstoff nicht schleunigst wieder oxydiert werden. Von Lunge und Berl liegen übrigens ähnliche Beobachtungen vor (l. c.).

Bei einem weiteren Versuch wurde die Lauge nach dem Einfüllen erst 8 Minuten lang stehen gelassen und dann geschüttelt: Angewandte Gesamtmenge 47,1 mg, gefunden als Nitrit 16,7 mg, demnach Nitrat 30,4 mg.

Die Länge des Schüttelns spielt, wie besondere Versuche zeigten, keine Rolle, denn eine alkalische Nitritlösung wurde durch vierstündiges Durchleiten von Luft nicht merklich oxydiert. Dass bei ruhigem Stehen die Menge des Nitrats stark zunimmt, ist wohl dadurch zu erklären, dass sich im Luftraum, bezw. an der Oberfläche der Flüssigkeit freie salpetrige Säure bildet, die sich bekanntlich leicht weiter oxydiert.

Die gleichen Versuche wurden ausgeführt, indem an Stelle von Lauge reines Wasser genommen wurde. Erst später, nach vollendeter Absorption, wurde die Lösung alkalisch gemacht, um das Entweichen von nitrosen Gasen bei der weiteren Manipulation zu verhindern.

1. Angewandte Gesamtmenge 56,3 mg; sofort nach dem Hineinbringen des Wassers wurde $^1/_2$ Minute lang geschüttelt und dann alkalisch gemacht. Gefunden wurden 27,8 mg als Nitrit, demnach 28,6 mg als Nitrat.

2. Angewandte Gesamtmenge 52,9 mg; 3 Minuten lang geschüttelt und dann alkalisch gemacht. Gefunden als Nitrit 19,5 mg, demnach 33,4 mg Nitrat

3. Angewandte Gesamtmenge 54,2 mg; 3 Minuten lang das Wasser ruhig in Berührung mit dem Gase stehen gelassen, sodann alkalisch gemacht und geschüttelt. Gefunden als Nitrit 20,5 mg, demnach 33,7 mg Nitrat.

Bei reinem Wasser spielt also ausser der Zeit des ruhigen Stehenlassens auch noch die des Schüttelns eine Rolle.

Zur Kontrolle wurde eine andere Versuchsreihe ausgeführt, bei der NO_2 dadurch hergestellt wurde, dass eine bestimmte Menge von NO, erzeugt im Nitrometer, in eine mit trockener kohlensäurefreier Luft gefüllte $^1/_2$ Literflasche gebracht, dort mindestens 10 Minuten lang stehen gelassen und sodann mit 15 ccm verd. Kalilauge (empfehlenswert ist es, mehr zu nehmen), bezw. mit 50 ccm Wasser $^1/_2$ Minute lang geschüttelt wurde. Es ergaben sich ganz gleiche Resultate wie vorhin: bei der Lauge sehr nahe das Verhältnis 1 : 1 für Nitrat und Nitrit, bei Wasser ein wenig mehr Nitrat.

Insgesamt geht aus den Versuchen hervor, dass man in Gegenwart von Luft nur bei sehr schneller Handhabung auf 1 Aequivalent Nitrit 1 Aequivalent Nitrat erhalten kann. Es führt demnach die Methode, welche dieses Verhältnis zur Voraussetzung hat, nur unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln zu richtigen Resultaten.

Wir schritten nun zur Prüfung der Nitrometermethode. In das mit Quecksilber gefüllte Nitrometer wurden in Form von konzentrierter wässeriger Lösung 502 mg KNO_3 gebracht, mit konzentrierter H_2SO_4 nachgespült und von letzterer im ganzen etwa 14 ccm hinzugefügt. Die entwickelte Menge NO betrug 121,0 ccm bei 18^0 und 741 mm Hg = 148,7 mg NO, statt 149,0 mg. Da die Säure hier nur 80 bis 90prozentig war, wurde die Löslichkeit mit nur 1 Volumprozent in Ansatz gebracht; sie kommt praktisch nicht in Betracht[1]).

Es war nun noch zu prüfen, ob auch eine bestimmte Menge Stickoxyd in Luft von konzentrierter Schwefelsäure quantitativ absorbiert und im Nitrometer zersetzt dann wieder die angewandte Menge Stickoxyd liefert. Auch diese Versuche führten nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten zu guter Uebereinstimmung. Wir erzeugten im Nitrometer eine gewisse Menge Stickoxyd, drückten davon ein genau bestimmtes Volumen in eine mit trockener Luft gefüllte Bunte-Bürette und brachten in diese etwa 8 ccm H_2SO_4 — bei grösserer Menge von angewandtem Stickoxyd enthielt die Bürette von vornherein schon etwas Schwefelsäure. Sodann wurde einige Minuten geschüttelt, die Schwefelsäure unter drei- bis viermaligem Nachspülen ins Nitrometer gebracht und die entwickelte Menge gemessen. Es ergaben sich z. B. folgende Zahlen:

Angewandt waren 118,1 ccm NO, gefunden wurden 117,4 ccm nach Reduktion auf gleiche Verhältnisse.

Die Absorption mit konzentrierter H_2SO_4 und ihre Zersetzung im Nitrometer ergeben somit richtige Analysen. Doch mag erwähnt werden, dass beim Durchleiten von stickoxydhaltiger Luft durch Schwefelsäure leicht zu niedrige Resultate erhalten werden können, da die Absorption durchaus nicht momentan erfolgt. Das Schütteln in geschlossenem Raum ist, wenn irgend möglich, vorzuziehen. (Das eben Gesagte gilt auch für Lauge als Absorptionsmittel.) Bei Verwendung von etwa einprozentiger Kalilauge als Absorptionsmittel für stickoxydhaltige Luft erhält man bei gleichem Verfahren, d. h beim Schütteln in geschlossenem Gefäss, ebenfalls richtige Ergebnisse. Die Lauge nimmt die Oxyde in Gestalt von Nitrit oder Nitrat auf; durch Bestimmung des Titers der Lauge vor und nach der Absorption kann man den Gehalt an Stickoxyd leicht berechnen. Als Indikator für die Titration mit 0,1 n. HCl wird gewöhnlich Methylorange

1) Bei kleinen NO-Mengen ist die Nitrometermethode weniger empfehlenswert. Es wird darauf an anderer Stelle näher eingegangen werden.

verwandt; wir fanden, da wir mit kleinen Mengen arbeiteten, den Umschlag doch recht ungenau und zogen Phenolphtaleïn vor, nur muss man in diesem Falle durch blinde Versuche den Einfluss der Luftkohlensäure feststellen und ihn in Rechnung bringen.

1. Angewandt 20,25 mg NO, gefunden 20,55,
2. „ 20,65 „ NO, „ 20,40,
3. „ 20,50 „ NO, „ 20,25.

Für den Einfluss der Luftkohlensäure sind jeweils 0,20 ccm 0,1 n. Lauge in Ansatz gebracht, bei einem Gesamtverbrauch von etwa 7 ccm. In Anbetracht der kleinen Mengen, mit denen hier gearbeitet wurde, dürfte die Genauigkeit befriedigen.

Zur Kontrolle wurde noch in einigen Fällen der Gehalt an Stickoxyden nicht durch Titration, sondern mit Hilfe der schon erwähnten Schulze-Tiemannschen Methode ermittelt. Auch sie führte, wie zu erwarten, zu guter Uebereinstimmung:

1. Angewandt 131,9 mg NO, gefunden 131,4,
2. „ 146,4 „ NO, „ 146,1.

Die anfangs angeführten Versuche haben uns gelehrt, dass man bei Verwendung von Lauge als Absorptionsmittel für NO-haltige Gase leicht einen Ueberschuss an Nitrat gegenüber dem Nitrit erhält. Um so mehr setzte es uns zuerst in Erstaunen, dass man unter Umständen mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens erheblich mehr Nitrit erhalten kann. Wir liessen in der Mitte einer Glaskugel von etwa 3 Liter Inhalt einen elektrischen Flammenbogen sich ausbilden bei einer Transformatorspannung von 4000 Volt und einer Stromstärke von etwa 0,1 Amp. und saugten einen langsamen Luftstrom durch die Kugel. Bei der Bestimmung des Verhältnisses von Salpeter- zu salpetriger Säure in der vorgelegten, etwa einprozentigen Lauge ergaben sich folgende Werte:

1. Gesamtmenge an NO 44,50 mg, gefunden als Nitrit 28,85 mg, demnach Nitrat 15,70 mg.
2. Gesamtmenge 43,05 mg, gefunden als Nitrit 23,15 mg, demnach Nitrat 19,90 mg.
2. Gesamtmenge 55,90 mg, gefunden als Nitrit 34,20 mg, demnach Nitrat 21,70 mg.

Die Geschwindigkeit der Entnahme, sowie die sonstigen Bedingungen sind nicht weiter fixiert. Die Resultate schwanken zwar, stets ist aber ein Ueberschuss von Nitrit vorhanden. Dieser Ueberschuss steigt noch erheblich, wenn das Gas direkt aus der Flamme gesaugt wird:

1. Gesamtmenge 78,05 mg, gefunden als Nitrit 71,85 mg, demnach Nitrat 6,20 mg.
2. Gesamtmenge 46,15 mg, gefunden als Nitrit 43,30 mg, demnach Nitrat 2,85 mg.

Damit steht in Einklang, dass auch bei Ausführung der vorhin beschriebenen Versuche über die Absorption von NO_2 durch Lauge, bei denen NO_2 aus NO hergestellt wurde, ein Ueberschuss an Nitrit erhalten wurde, sobald das NO in der Flasche, ohne zu warten, mit Lauge geschüttelt wurde.

Ich muss gestehen, dass mich diese Tatsachen zuerst überraschten. Die Oxydation von NO zu NO_2 geht offenbar keineswegs momentan vor sich, wie häufig angenommen wird. Die einfachste Annahme ist die, dass zuerst N_2O_3 gebildet wird und dieses erst allmählich weiter in NO_2 übergeht. Bringen wir die Gase in Berührung mit Lauge, solange erst hauptsächlich N_2O_3 vorhanden ist, so bekommen wir überwiegend Nitrit.

Bei näherem Zusehen erweist sich aber die Annahme der Bildung von grösseren Mengen N_2O_3 als nicht haltbar. Schon vor zwölf Jahren ist von Lunge und Porschnew[1]) ihre Nichtexistenz nachgewiesen worden, nachdem schon vorher Ramsay und Cundalls zu dem gleichen Schluss gelangt waren. Raschig meint zwar in seiner vorjährigen Abhandlung, dass die Dampfdichtebestimmungen nicht beweisend seien, da in diesem Falle einfach die Avogadrosche Regel nicht gelte. Zu einem solchen Schluss werden wir jedoch erst kommen dürfen, wenn alle anderen Möglichkeiten erschöpft sind.

Schliesslich haben in den letzten Wochen noch Lunge und Berl nachgewiesen, dass die Oxydation von NO zu NO_2 mit messbarer Geschwindigkeit verläuft und eine trimolekulare Reaktion ist, entsprechend der Gleichung:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4 \text{ (bezw. } 2\,NO_2\text{)}.$$

Danach ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Oxydation über N_2O_3 als Zwischenstufe erfolgt.

Anderseits verhält sich wieder ein Gemisch von NO und NO_2 in molekularen Verhältnissen bei Ausschluss von Luft, als ob es fast ganz zu N_2O_3 zusammengetreten wäre[2]): durch konzentrierte H_2SO_4 wird es quantitativ zu Nitrit absorbiert. (Allerdings fanden Lunge und Berl auch einige Prozent Nitrat.) Bei Absorption durch Lauge entstand mehr Nitrat und ein Teil blieb als NO unabsorbiert.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nehmen Lunge und Berl an, dass zuerst NO_2 auf das Absorptionsmittel reagiert und die dabei gebildete Salpetersäure, bezw. das Nitrat durch Stickoxyd wieder reduziert wird. Für die Schwefelsäure könnte man diese Annahme gelten lassen, da in der Tat Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung durch NO sehr rasch zu Nitrosylschwefelsäure reduziert wird. Bei Nitrat in alkalischer Lösung war aber eine Reduktion bei eine Viertelstunde dauerndem Durchleiten von NO nicht mit Sicherheit nachweisbar. Die beiden Forscher meinen allerdings, dass die Reduktionswirkung vorhanden sei, wenn das Nitrat nicht

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 209 (1894).
2) Lunge und Berl, l. c.

schon fertig gebildet, sondern im Entstehungszustand sei. Man nimmt nun zwar allgemein an, dass der nascierende, d. h. atomistische Wasserstoff andere Eigenschaften hat, als der molekulare, wir sind aber kaum berechtigt, dem sich frisch bildenden, bezw. dem frisch gebildeten Nitrat andere Eigenschaften zuzuweisen, wie dem schon bestehenden, da hier ein Unterschied in der Molekulargrösse nicht vorhanden ist. Ich meine, dass man zwangloser die Reaktionen auf folgende Weise erklären kann.

Treffen NO und NO_2 zusammen, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3.$$

Das Gleichgewicht liegt bei Zimmertemperatur weit nach links, d. h. N_2O_3 ist nur in kleinen Konzentrationen vorhanden. Haben wir NO in trockener Luft, so verläuft die Oxydation: $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$, nebenbei erfolgt die soeben genannte Gleichgewichtseinstellung, die jedoch nach aussen hin nicht weiter zum Ausdruck kommt.

Anders wird die Sachlage, wenn wir zu dem in Luft sich oxydierenden NO ein Absorptionsmittel bringen; letzteres bemächtigt sich des N_2O_3, dadurch wird das Gleichgewicht gestört, es treten neue Mengen von NO und NO_2 zu N_2O_3 zusammen, das wieder absorbiert wird. Dies geht so fort, bis kein NO oder NO_2 mehr vorhanden ist. Daneben findet auch die Reaktion von NO_2 mit dem Absorptionsmittel statt. Diese letzte Reaktion liefert Nitrit (unter Umständen auch NO) und Nitrat, während die erste nur Nitrit liefert. Wenn wir von der etwaigen weiteren Oxydation des fertig gebildeten Nitrits durch Luftsauerstoff absehen, so haben wir also insgesamt folgende Vorgänge:

1. $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$,
2. $2\,NO + NO_2 \longrightarrow N_2O_3$.
3. NO_2 + Absorptionsmittel ⟶ Nitrat + Nitrit.
4. N_2O_3 + Absorptionsmittel ⟶ Nitrit[1]).

Offenbar wird das Verhältnis, in dem Nitrat und Nitrit entsteht, von den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten abhängen. Reaktion 2 und 4 verlaufen bei Absorption mit Lauge schnell, 3 langsamer, weil wir beim Absaugen des Gases aus der Flamme viel Nitrit uud nur wenig Nitrat bekommen haben. Damit stimmt überein die schon vorhin erwähnte Beobachtung, dass ein molekulares Gemenge von NO und NO_2 bei Ausschluss von Sauerstoff bei der Absorption mit Lauge überwiegend Nitrit neben etwas Nitrat bildet, während der Rest als unabsorbiertes NO übrig bleibt. Ein sicherer Rückschluss aus dem Befund an Nitrat und Nitrit im Absorptionsmittel auf die Zusammensetzung des nitrosen Gases ist also ohne weiteres nicht möglich.

Auf weitere Einzelheiten will ich nicht eingehen. Erst die genaue Kenntnis der einschlägigen Reaktionsgeschwindigkeiten kann zeigen, ob die gegebene Anschauungsweise den Tatsachen völlig entspricht oder einer Korrektur bedarf.

Von praktischem Interesse ist die Möglichkeit, bei der elektrischen Stickstoffoxydation nahezu quantitativ Nitrit zu erhalten.

Kann ich auch nicht hoffen, denjenigen Herren, die sich mit vorliegendem Gegenstande experimentell beschäftigt haben, wesentlich Neues gebracht zu haben, so dürfte doch diese kleine Zusammenfassung für die dem Gebiet ferner Stehenden nicht ohne Interesse sein.

1) Wie mir Herr Lunge freundlichst privatim mitteilt, „steht er obiger Erklärung durchaus nicht ablehnend gegenüber; er sieht vielmehr darin eine plausible Auseinanderwicklung desjenigen komplizierten Vorganges, den man mit dem Ausdruck ‚status nascendi‘ bezeichnet“.

Diskussion.

Professor Luther-Leipzig: Ich möchte die Bemerkung machen, dass die wesentliche Rolle der N_2O_3-Spuren bei der glatten Bildung von Nitrit beim gleichzeitigen Einleiten von $NO + NO_2$ in Kalilauge mir nicht recht plausibel ist. Denn da die Reaktion zwischen NO_2 und Alkalilauge (wenigstens beim Schütteln) ausserordentlich rasch ist, so wird beim Einleiten des Gasgemenges sich sofort Nitrit + Nitrat aus dem NO_2-Anteil bilden, und es wird NO übrig bleiben, da natürlich NO nicht im stande ist, einmal entstandenes Nitrat in alkalischer Lösung zu reduzieren. Ich glaube daher, dass die „Koppelung“ der Reaktion an einer anderen Stelle stattfindet und halte es für nicht unmöglich, dass NO_2 mit Alkali primär ein instabiles Hyponitrat bildet, das von NO reduziert wird.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich möchte dazu bemerken, dass nach unseren Erfahrungen die Einwirkung von NO_2 auf Kalilauge nicht momentan ist. Man kann NO_2 durch Kalilauge hindurchleiten ohne vollständige Absorption.

Dr. Sieverts-Leipzig: Ich möchte anfragen, ob der Vortragende einen prinzipiellen Unterschied annimmt zwischen der Absorption in Schwefelsäure und in Kalilauge; ob in dem einen Falle Reduktion durch Stickoxyd anzunehmen ist, in dem anderen eine Verschiebung des Gleichgewichtes. Ist die Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd in Schwefelsäure von Lunge durch Versuche nachgewiesen?

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Salpetersäure, die in Schwefelsäure gelöst ist, wird nachweisbar durch Stickoxyd reduziert. Da könnte man

also die Lungesche Ansicht acceptieren. In Kalilauge gelöstes Nitrat wird durch Stickoxyd nicht verändert. Nun kann ja bei Schwefelsäure einerseits die Reaktion, die ich angegeben habe, stattfinden, anderseits eine sekundäre Reaktion nebenher laufen. Das wäre ja möglich.

Geheimrat Nernst-Berlin: Wenn sonst nicht das Wort gewünscht wird, möchte ich mir noch eine Anfrage erlauben bezüglich der Verbindung N_2O_3. Es wäre ja eine ausserordentlich interessante Hypothese, dass doch bei hohen Temperaturen merkliche oder gar sehr erhebliche Mengen von N_2O_3 vorhanden sein müssen und sogar unmittelbar nach der Abkühlung, wenn die Gase den Lichtbogen rasch verlassen, müsste doch, wenn ich den Vortragenden richtig verstanden habe, eine erhebliche Menge N_2O_3 vorhanden sein.

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Nein, das wäre nicht nötig! Wenn wir aus dem Lichtbogen herausgehen, haben wir hauptsächlich NO, noch nicht viel NO_2, letzteres bildet sich in steigendem Maasse bei der Berührung mit Luft, und NO und NO_2 reagiert dann immer zu N_2O_3.

Geheimrat Nernst-Berlin: Es soll also N_2O_3 nur in kleinen Mengen eine intermediäre Existenz führen?

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Jawohl, nur in kleinen Mengen.

Herr Professor Jos. Klaudy-Wien:

DIE FRAGE DER TECHNISCHEN ÜBERFÜHRUNG NITROSER GASE IN SALPETERSÄURE ODER SALPETERSAURE SALZE.

Die bisherigen Erfahrungen mit grossen Anlagen zur Erzeugung nitroser Luft (durch Einfrierenlassen des Stickoxydgleichgewichtes bei hohen Temperaturen) ergaben meiner Kenntnis nach im regelmässigen Betriebe 27 g NO pro 1 cbm Luft (d. i. bei Zimmertemperatur [1]) 21,6 Liter NO), derart, dass also etwa die Konzentrationsstufe erreicht werden kann, welche der Temperatur von 2600° im Gleichgewichte entspricht. Ausser der Temperaturausnutzung, welche zunächst die Gaskonzentration bestimmt, kommt technisch die Ausnutzung der elektrischen Energie [2]) in Frage. Beide sind maassgebend für die Ausbeute. Man erhält heute bereits 438,06 kg NO_2, bezw. 228,6 cbm NO_2 (20°/1 Atm.), entsprechend 600 kg HNO_3, mit jedem Kilowattjahr [3]). Wir wollen für die Folge den technisch erreichten Erfolg festlegen, durch die Annahme 20 prozentiger nitroser Luft und einer Ausbeute von 600 kg HNO_3 [4]) pro Kilowattjahr. Wir wollen aber der Vollständigkeit halber bemerken, dass es im kleinen bereits gelungen sein soll, fünfprozentige nitrose Luft und eine Ausbeute von 900 kg HNO_3 [5]) pro Kilowattjahr zu erzielen, und dass es daher möglich ist, dass dieser Erfolg in Zukunft auch im grossen erreicht werden wird.

Noch mehr im grossen zu erreichen, erscheint nach dem vorliegenden Verfahren aussichtslos.

Der Preis eines Wasserkraft-Kilowattjahres (1,36 PS.-Jahre) erscheint am geringsten für einzelne Orte Norwegens mit rund 20 Mk. zu rechnen. Für grosse Wasserkräfte der Schweiz oder Oesterreichs u. s. w. wird der Preis der doppelte sein, für den Niagarafall der vierfache. Kleinere Wasserkräfte in Oesterreich werden nach dem sechsfachen Preise bezahlt. Zu kleine Wasserkräfte kommen ausser Frage. Ein Brennstoffkilowattjahr stellt sich ebenso ungleich. Wo grosse Mengen von Gicht- oder Generatorgasen abfallen, wird der Preis auf jenen der grossen Wasserkräfte Norwegens sinken oder noch darunter, für die Generatorgas oder Mineralölmotoren (2/3 Pfg. pro Pferdekraftstunde) erreicht er die vierfache Höhe, und grosse Maschinenanlagen werden mit sehr billigen Kohlen manchmal auf den sechsfachen, zumeist aber auf den zwölffachen Preis kommen (2 Pfg. pro Pferdekraftstunde).

Es stellen sich sonach die Erzeugungskosten mit der billigsten Kraft (Norwegens) pro 1 kg aktivierten Stickstoff in der Form von NO_2 auf 0,15 Mk., gegenüber heutigen Marktpreisen billigster Art beim Grosskonsum in den handelsüblichen Formen von 1,15 Mk. bei Chilisalpeter (19 Mk. pro 100 kg), von 1,70 Mk. bei Salpetersäure von 36° B. (20 Mk. pro 100 kg) und von 1,91 Mk. bei Salpetersäure von 48° B. (40 Mk. pro 100 kg).

Die naheliegendste Verwertung der nitrosen Luft ist die zu direkten chemischen Wirkungen des Stickstoffperoxydes. Hier steht im Vordergrund die Frage des Salpeterersatzes für Bleikammersysteme. In gut geleiteten Schwefelsäurefabriken verbraucht man

---

1) 1 Mol bei 1 Atm. 24 Liter.
2) Bezw. der Wärme.
3) 8760 Kilowattstunden.
4) 133,3 kg aktivierter Stickstoff.
5) 200 kg aktivierter Stickstoff.

0,7 kg $NaNO_3$ pro 100 kg H_2SO_4, d. i. umgerechnet 378,8 g NO_2, bezw. 197,6 Liter NO_2 bei 20°/1 Atm. Diese Menge wäre in rund 10 cbm nitroser Luft von 2 Vol/Proz. NO_2 enthalten. Der Kammerraum, welcher in normalen Betrieben der täglichen Produktion von 100 kg H_2SO_4 (32,65 kg S) oder 128,2 kg Schwefelsäure von 60° B. entspricht, beträgt 39,18 cbm (1,2 cbm pro 1 kg S), also rund 40 cbm. Bei direkter Zuleitung der nitrosen, 20prozentigen Luft in die Kammern, würde demnach eine Verdünnung von 4 : 5 eintreten, welche Kiesröstgase (von normal 7 bis 8% SO_2) nicht ohne wesentliche Betriebsstörung vertragen, indem die Konzentration auf 5,6 bis 6,4% SO_2 sinken würde. Wenn es gelänge, fünfprozentige nitrose Luft zu erhalten, dann liesse sich diese direkt in die Kammer führen. Die Verdünnung dadurch zu umgehen, dass man die den Kiesbrennern zuzuführende Luft nitrosiert, ist unmöglich, weil sich die Stickoxyde zweifellos vollständig zersetzen werden. Der weitere Weg, die Röstgase hinter den Kiesbrennern, vor dem Gloverturm zu nitrosieren, dürfte auch ungangbar sein, jedenfalls ist er nicht wissenschaftlich hinreichend studiert. Es bleibt sonach zur Zeit nur der Weg der Absorption des Peroxydes durch Schwefelsäure und die Einführung der erzeugten Nitrose in Kochtrommeln oder dem Gloverturm. Praktisch käme eine Absorptionssäure von 60° B. in Betracht, welche erfahrungsgemäss mit 41 g NO_2 pro Liter belastet werden könnte (2,4% NO_2 oder 8% HNO_3 [36° B.]). Beim obigen Salpeterverbrauch von 0,7 kg (378,8 g NO_2) würden demnach für 128,2 kg erzeugte Schwefelsäure, 9,24 Liter oder 15,8 kg Absorptionssäure von 60° B. erforderlich sein (Verhältnis 8,1 : 1). Diese Menge Nitrose einzuführen, bietet kein Bedenken. Die Absorption im Turm ist ohne Zweifel leicht vollständig zu machen, da dies mit den heutigen Kammeraustrittsgasen gelingt, trotzdem sie wesentlich verdünnter sind. Der freistehend zu bauende Gay-Lussacturm kann mehr als achtmal kleiner sein als der des Systems. Die Mehrarbeit des Gloverturms spielt keine Rolle. Ein Bedenken kann die schwierige Dosierung der notwendigen Salpeterzufuhr erregen, weil die Nitrose einen schwankenden Gehalt an Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure besitzen kann. Diesem Uebelstande ist durch Vorratsreservoirs und durch eine analytische Kontrolle der Nitrose leicht zu begegnen.

Uebrigens will man durch direkte Behandlung von nitrosen Dämpfen mit SO_2 und H_2O kristallisierte oder konzentriert gelöste Nitrosulfonsäure als Handelsprodukte erzeugen, bezw. daraus auch konzentrierte reine Säuren gewinnen. B. T. Halvorsen (Norweg. Pat. Nr. 15021) und Dr. Birger & F. Halvorsen (Norweg. Pat. Nr. 14830). Was die ökonomische Seite der Frage betrifft, so scheint heute schon mancher Orten ein Vorteil zu errechnen sein, und in der Zukunft wird der Zwang der Salpeterbeschaffung in anderer Art mitsprechen, wenn die Bleikammern bis dahin den Kontakttürmen noch nicht gewichen sein werden. Für eine grosse Kammeranlage von 10000 cbm, bezw. von 250 Meterzentnern täglicher Produktion von H_2SO_4, berechnet sich ein täglicher Salpeterverbrauch von 175 kg im Werte von 33,25 Mk. Dagegen kosten die nitrosen Gase (es kommt fast nur der Kraftpreis in Frage) bei billigster Kraft (20 Mk. pro Kilowatt-Jahr) 4,37 Mk. Dieser Preis kommt wohl kaum zur Geltung. Aber selbst bei dem vierfachen Preise, wie ihn Gas- oder Oelmotoren liefern, betragen die Kosten nur 17,48 Mk., und es ergibt sich noch eine tägliche Ersparnis von 15,77 Mk. (4731 Mk. jährlich). Zu erwähnen ist ferner, dass die heutige Salpetersäuredestillation inklusive des Verdienstes durch Salpetersäureverkauf ja verschwinden soll, wenn sich das vorliegende Verfahren vervollkommnet. Wenn man eine Ersparnis nicht anspricht, kann man, wie leicht ersichtlich, die achtfachen Kraftkosten, d. i. 160 Mk., noch in Anwendung bringen. Zu diesem Preise wird sich aber vieler Orten die Kraft gewinnen lassen.

Andere direkte Verwendungen nitroser Luft sind praktisch bis heute unwichtig. Es lassen sich wohl Nitrosoverbindungen erzeugen, nicht aber wertvolle Nitrokörper. Für Oxydationswirkungen (vielleicht auch Desinfektionen) könnten nitrose Gase benutzt werden, indes kontinuierlich nur bei Zuführung von reinem Sauerstoff. Bei der Stickoxydregeneration durch Luftzufuhr verdünnen sich die Abgase fortschreitend und werden schliesslich nur mit Belästigung der Umgebung entlassen werden können.

Wir kommen nunmehr zur Verarbeitung auf Handelsprodukte. Praktisch stellt sich die Düngerfrage in den Vordergrund, dieser folgt die Frage der Salpetersäureerzeugung. Für Deutschland stehen die Konsumverhältnisse ungefähr im Verhältnis 4 : 1.

Die deutsche Landwirtschaft konsumierte 400000 Tonnen, die chemische Industrie 100000 Tonnen Salpeter jährlich. Deutschland verbraucht fast die Hälfte der Chilisalpetereinfuhr Europas. Um die deutsche Salpeterproduktion zu decken, müssten bei dem heutigen Stande der Luftverbrennungstechnik rund $1\frac{1}{8}$ Millionen PS. arbeiten. Wollte man den Natronsalpeter, den allein die deutsche Bodenkultur heute verbraucht, als solchen decken, so wären jährlich hierzu 25000 Waggons Soda erforderlich. Es müsste sich also die deutsche Sodaproduktion annähernd verdoppeln, um diesem Bedarfe zu genügen. An den Ersatz des Natronsalpeters als solchen ist

also schon aus diesem Grunde praktisch nicht zu denken.

Allen Weiterverarbeitungen steht hindernd die Verdünnung der nitrosen Luft entgegen. Es könnte daher der Gedanke einer billigen Gaskonzentration auftauchen. Naheliegend ist die Absorption durch Schwefelsäure, die Zersetzung der Nitrose durch Wasser und die Wiederkonzentration der Schwefelsäure. Dazu wird sich eine 60° B. starke Säure eignen, welche auf 50° B. verdünnt wird. Für 100 kg HNO_3, entsprechend 73,01 kg = 38,1 cbm NO_2, im Werte von 3 Mk. an Kraftkosten (bei 20 Mk. pro Kilowatt-Jahr) würden 30,42 Meterzentner Schwefelsäure von 60° B. erforderlich sein. Pro 1 Meterzentner solcher Säure stellen sich die Eindampfkosten auf 20 Pfg. (50 bis 60° B.). Die Eindampfkosten betrügen also 6,09 Mk. Die Herstellung konzentrierter Stickoxyde auf diesem Wege verdreifacht also bei der Kraft von 20 Mk. die Gestehungskosten des Gases. Ob in gewissen Fällen trotzdem diese Konzentration empfehlenswert sein wird, sei dahingestellt. Sicher ist, dass alle Absorptionen in Flüssigkeiten rascher und zu höheren Konzentrationsstufen verlaufen werden.

Sieht man von einer Anreicherung der Stickoxyde ab, so müssen alle Absorptionsapparate wesentlich grösser gemacht werden, bezw. es müssen die gewonnenen Lösungen, wiederholt durch diese Apparate zirkulieren, bis sie genügend konzentriert sind.

Die Weiterverarbeitung der nitrosen Luft erfolgt zweifelsohne im Sinne der Gleichung

$$2\,NO_2 + O + H_2O = 2\,HNO_3$$

am günstigsten. Leider ist diese Reaktion bisher nicht erfüllbar, sie scheint nur im Dampfzustande als Gleichgewicht zu bestehen, da feuchte nitrose Luft beim Absorbieren durch Wasser relativ weniger HNO_2 ergibt und ist auch eine Begünstigung derselben durch Katalysatoren in der Wärme wegen des Zerfalls des NO_2 in $NO + O$ nicht zu erwarten. Die Reaktion scheitert an der hygroskopischen Beschaffenheit der Salpetersäure. Erfüllbar ist hingegen die Reation mit grösseren, je nach dem Druck etwas schwankenden Wassermengen. Bei 1 Atm. würde die Reaktion ungefähr nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,NO_2 + O + 5\,H_2O = 2\,(HNO_3 + 2\,H_2O).$$

Es bildet sich dann in der Gasphase im Maximum eine wasserhaltige Säure von 63,63 % HNO_3, welche nach der Kondensation 40,6° B. hat.

Praktisch wird diese Reaktion erfüllt in den sogen. Plattentürmen von Lunge und Rohrmann mit Hilfe von Wasserdampf, indes wird die Maximalkonzentration von 40 bis 41° B. (1,38 bis 1,4) nur durch wiederholtes Aufpumpen in relativ grossen Türmen tatsächlich erreicht, wenn die nitrosen Gase nicht sehr verdünnt sind, und was hier noch nicht genügend sichergestellt ist, stets konstant in der Konzentration bleiben, d. h. nur mässige Betriebsschwankungen eintreten. Das Billigste ist offenbar die Absorption der nitrosen Dämpfe durch flüssiges Wasser. Jedoch treten hier auch noch andere Reaktionen auf. Zunächst zersetzt sich

$$2\,NO_2 + H_2O = NO_3H + NO_2H$$

in eine äquimolekulare Mischung von Salpetersäure und salpetriger Säure, in verdünnter Lösung.

Sodann kann auch hier die Konzentration der Säuremischung nicht weiter erfolgen als bis zu ungefähr derselben Grenze wie bei Plattentürmen, praktisch zumeist nur bis auf 50 % HNO_3 (1,315 = 34,6° B.). Beim Versuche der weiteren Konzentration durch Zuleitung von NO_2 vermehrt sich der Salpetersäuregehalt auf Kosten der salpetrigen Säure, und es entweicht NO. Diese Erscheinung wurde vielfach als ein Gleichgewicht

$$3\,HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

gedeutet, welches bei steigender Konzentration nach rechts begünstigt wird, jedoch hat man keine übereinstimmenden Werte der Gleichgewichtskonstanten erzielt. Ich vermute, dass im gegebenen Falle das Peroxyd nur auf das freie Wasser zu wirken vermag, welches nicht als ein Salpetersäurehydrat gebunden ist und sonach, wenn dieses Wasser verbraucht ist, das NO_2H zu NO_3H oxydiert, während es sich zu NO reduziert.

$$HNO_2 + NO_2 = HNO_3 + NO.$$

Der Vorgang ist vielleicht reversibel, indem konzentrierte Salpetersäure unter Umständen NO oxydiert[1]). Praktisch kommen schliesslich beide Erklärungen auf dasselbe hinaus und bei der Konzentration durch Verdampfung kommt gewiss die erste Reaktion vor.

Man erhält eine 50- bis 60 prozentige Salpetersäure durch fortgesetztes Einleiten von NO_2 in Wasser, während NO entweicht, welches sich, solange Sauerstoff im Ueberschuss ist, zu NO_2 zurückoxydiert, um in den nachfolgenden Absorptionsstellen die gleiche Reaktion im Wasser zu wiederholen. Im Laufe der Gasströmung durch den Turm wird der überschüssige Sauerstoff verbraucht und es bleibt schliesslich nur mehr ein Gasgemisch $NO + NO_2$ zur Reaktion. Dieses verhält sich dann wie N_2O_3 und gibt nur salpetrige Säure[2]) in verdünnter Lösung. Jede Verdünnung der Stickoxyde mit Gasen, die nicht Sauerstoff enthalten, führt natürlich früher zu reinem HNO_2. Umgekehrt wirkt die

---

1) Erdmann, Anorg. Chemie 1898, 194.

2) VI. Int. Kong. f. angew. Chemie, G. Lunge, 1906.

Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration und die Ozonisierung.

Die verdünnten Säuren in den letzten Türmen müssen statt Wasser in den ersten Türmen zur Verwendung gelangen. Unvermeidlich werden wohl auch am Ende des Absorptionssystems Kalkmilchabsorber sein[1]), sonst kann man dünne Gase durch Wasser nicht erschöpfen.

Durch die genannten Verfahren erzielt man vermutlich in den ersten Türmen gegen sechzigprozentige, salpetrigsäurearme Salpetersäure, in den weiteren schwächere und salpetrigsäurereichere. Der Durchschnitt der überhaupt als fertig zu betrachtenden Säure dürfte 50prozentig sein und etwas salpetrige Säure enthalten, wogegen das Blasen mit Luft einigen Erfolg verspricht. Künstliche Oxydationsmittel, wie Ozon u. s. w. sind noch zu teuer.

Es tritt nunmehr die Frage nach der Konzentration schwacher Säure auf. Die Destillations- und Rektifikationsversuche können nur einen beschränkten Erfolg ergeben, denn die Salpetersäure gibt mit Wasser ein Maximumgemisch bei 68% (1,412 = 42,15° B.) von 120° Siedepunkt bei 1 Atm., welches einen minimalen Dampfdruck besitzt. Beim Sieden jeder verdünnten Salpetersäure entweichen solche Dampfmischungen, dass sich der Gehalt der rückständigen Säure der Zusammensetzung des Maximumgemisches nähert. Es können sonach aus einem Gemische mit einem Maximumsiedepunkte höchstens eine Substanz und das Maximumgemisch abgeschieden werden, niemals aber die reinen beiden Komponenten. Im Falle der verdünnten Salpetersäure ist also die höchste zu erreichende Konzentration jene des Maximumgemisches von 42,15° B.

Zu bemerken wäre, dass selbst ein Luftstrom aus stärkeren Säuren Salpetersäureüberschuss und aus schwächeren einen Wasserüberschuss wegnimmt, bis das Maximumgemisch für diesen Fall (64% HNO_3 = 1,39 = 40,7° B.) erreicht ist.

Dieses Verhalten der Salpetersäure legt die Idee nahe, ob es nicht zweckmässig wäre, mit heissem Wasser zu absorbieren. Das heisse Wasser könnte bei der Kühlung im elektrischen Ofen erzeugt werden. Die Wasserabsorption würde sich in diesem Falle der Plattenturmreaktion nähern und der HNO_2-Gehalt würde verringert werden. Ebenso wäre die vorherige Gasbefeuchtung etwa durch Wasserstaub zu erwägen.

Die Salpetersäure kommt heute in zwei handelsüblichen Konzentrationen vor, und zwar 36 bis 42° B. als Scheidewasser mit 52,8 bis 67,5% HNO_3 zum Grosspreise von 20 Mk. und 48° B. mit 86 bis 94% HNO_3 zum Grosspreise von 40 Mk. Verdünntere Säuren sind kaum verkäuflich, bezw. transportfähig.

Die verdünntere Säure von 36 bis 42° B. wird etwa 40% des deutschen Konsums decken (10% für Schwefelsäure, der Rest namentlich für die Metallindustrie). An diese wird hinsichtlich des Nitritgehaltes wohl keine Forderung gestellt, und diesen Bedarf könnte die Luftverbrennungsindustrie wohl leicht decken.

Die konzentrierte Säure dient wesentlich zur Herstellung organischer Nitroprodukte (Sprengstoffe, Farbstoffe u. s. w.), wiewohl zu diesem Zwecke auch schwächere mit verwendet wird. Von dieser wird verlangt, dass sie höchstens 1% NO_2 enthält. Der Bedarf in Deutschland kann auf 60% des Konsums an Salpetersäure überhaupt geschätzt werden, also auf 60000 Tonnen jährlich.

Um aus verdünnter Salpetersäure unmittelbar 48grädige zu erhalten, bleibt wohl kein Weg als die Anwendung wasserentziehender Mittel. Es wäre an die konzentrierte Schwefelsäure zu denken oder an die Polysulfate im Sinne der Patente von Dr. Uebel (D. R.-P. Nr. 106962 und 127647). Handelte es sich etwa um die Herstellung von 100 kg HNO_3 aus 50prozentiger Säure (Wert der Rohgase bei 20 Mk. Kraftpreis 3 Mk.), so wären dazu 500 kg H_2SO_4 von 62° B. erforderlich, welche sich auf 54° B. durch das Wasser der 50prozentigen Salpetersäure verdünnen. Die Verdünnung bis auf 50° B. wäre nicht empfehlenswert, da eine Schwefelsäure von 50° B. bereits 125 mm Dampfdruck bei 95° C. hat, gegenüber einem Dampfdrucke von 72 mm bei 54° B. und schliesslich bei 54° B. auch keine nitrosen Verbindungen mehr in der Wärme verbleiben. Die Verdampfungswärme der HNO_3 entspricht für 100 kg = 11508 Cal = 1½ kg Kohle. Bei 50prozentiger Wärmeausnutzung wäre der Kohlenverbrauch 3 kg entsprechend 3,6 Pfg. (pro 100 kg Kohle 1,20 Mk.). Die Verdampfungskosten von 100 kg H_2SO_4 von 62 bis 54° B. betragen pro 100 kg 25 Pfg. Pro 600 kg demnach 1,50 Mk. Die Siedegrenzen der Schwefelsäuren sind 163 bis 218° C. Die Verdampfung der Salpetersäure dürfte bei 100° C. erfolgen. Dann ist nach Volney eine zwölfprozentige Dissociation in $2NO_2 + O + H_2O$ zu erwarten, doch können die Gase wieder verwertet werden. Wenn die Schwefelsäureverluste auf 1% geschätzt werden, also auf 16½ Pfg. (100 kg H_2SO_4 62° B., 3,30 Mk.), so ergeben sich inklusive dem Materialwert der nitrosen Luft Gesamtkosten von 4,70 Mk. bei einem Grossverkaufspreis von 40 Mk. Es ist aber noch nicht klar gelegt, ob dieser Prozess ohne Anstand durchführbar ist; bezw. ob alle Salpetersäure herauszubekommen ist. Grosse Schwierig-

1) O. N. Witt, Lab. Eröffng., 25. November 1905.

keiten bereitet der Transport der Salpetersäure und namentlich der untersagte Seetransport.

Es wäre weiters der indirekte Weg zu erwägen, konzentrierte Salpetersäure aus, mit Hilfe von verdünnten Säuren künstlich erzeugten Nitraten (etwa des Magnesiums) und Schwefelsäure zu gewinnen. Diesbezüglich kommt der Gestehungspreis der Nitrate gegenüber den heutigen Salpeterpreisen in Frage. Das Calciumnitrat ist wegen der Gipsbildung und wegen des Molekulargewichtes des Calciums gegenüber dem Magnesium unvorteilhaft. Anderseits würde das abfallende Magnesiumsulfat Abwasserschwierigkeiten bereiten und beide Erdalkalisulfate würden als unschmelzbar nicht ohne Oeffnung der Retorte aus derselben zu entnehmen sein.

Schliesslich sei das wirtschaftlich wichtigste Produkt besprochen, der Dungsalpeter. Bei einem Grossmarktpreis von 19 Mk. pro 100 kg Chilisalpeter kommt ein Kilogramm Stickstoff auf 1,15 Mk., während selbst nur zweiprozentige nitrose Luft in äquivalenter Menge für die Krafteinheit von 20 Mk. pro Kilowattjahr bloss 0,15 Mk. kostet. Es können also erhebliche Arbeitskosten gedeckt werden, besonders wenn man zur billigsten Base greift, dem Kalk. Wesentlich störend wirkte die Nitritfrage. Indes sind Lepel und andere der Anschauung, dass derselben die gemeinte grosse Bedeutung nicht zukommt.

Zu dieser Fabrikation wird man am zweckmässigsten die Karbonate mit den verdünnten Säuren behandeln und zur Verminderung des Nitritgehaltes, die Laugen mit stärkerer und reinerer Salpetersäure nachbehandeln. Die entweichenden Stickoxyde kehren in den Prozess zurück. Das Luftblasen neutraler Laugen dürfte wenig erfolgreich sein.

Die Eindampfkosten dürften je nach den Kohlenpreisen mit 1 bis 1,80 Mk. pro Kubikmeter berechnet werden und sind unbedeutend. Pro 1 kg N betragen sie rund 1 Pfg. Die erforderliche Soda würde 0,42 Mk. kosten (100 kg zu 11 Mk.). Der Kalkstein samt gebranntem Kalk für basisches Nitrat 0,15 Mk., der Magnesit 0,30 Mk. Demnach würde sich 1 kg Dungstickstoff beim Kraftpreise von 20 Mk., abgesehen von den kleinen Betriebsspesen, den Löhnen und der Generalregie, in Form von künstlichem Natronsalpeter auf 0,635 Mk., von basischem Kalksalpeter auf 0,36 Mk. und von Magnesiasalpeter auf 0,51 Mk. stellen.

Bei halbwegs grösseren Kraftkosten und Regieauslagen sind die Gewinne klein, allerdings handelt es sich um enorme Absatzmengen.

Dem Calciumnitrat haftet die unangenehme Eigenschaft der Hygroskopicität an, welche vor allem eine feste Verpackung fordert und den Sacktransport ausschliesst. Ueberdies stellen sich der Einführung des Produktes bei den Landwirten Schwierigkeiten entgegen. Die letzteren dürften sich im Notfalle zweifellos beheben, da es schliesslich auch angehen muss, die Nitrate dem Boden gelöst zuzuführen. Die Bestrebungen gehen nun dahin, diese Beschaffenheit zu beheben. In dieser Richtung soll sich ein basisches Nitrat gut bewährt haben.

Aus diesem flüchtigen Bilde kann die Rentabilitätsmöglichkeit der neuen Industrie, selbst heute schon, geschweige in der Zukunft ersehen werden. Ob sie auch praktisch so günstig eintritt, hängt noch von so manchen Umständen ab, so von der Lage der Fabrik, den Transportbedingungen und vor allem davon, ob die Energie wirklich so billig kommt, wie sie oft kalkuliert wird, oder gerader heraus, ob bei den sehr billigen Preisen die nie vermeidlichen Reparaturen und Stillstände, sowie die Fehlprodukte richtig mit eingeschätzt sind. Ich meine — nein! Dagegen wollen wir aber nicht vergessen, dass wir die entsprechenden technischen Fortschritte sicher erwarten dürfen.

Diskussion.

Professor Dr. Biltz-Clausthal: Das Problem der Ueberführung nitroser Gase in hochkonzentrierte Salpetersäure liegt vielleicht ähnlich, wie das der unmittelbaren Bildung konzentrierter Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd, zu dessen Lösung der Weg über das Schwefelsäureanhydrid eingeschlagen ist, und es scheint mir deshalb nicht ganz ausgeschlossen, auch hier zunächst die Synthese des Stickstoffpentoxyds vorzunehmen. Bei den Kontaktverfahren hat man bekanntlich zwischen den Gebieten schlechter Ausbeute und schlechter Reaktionsgeschwindigkeit zu balancieren. Bei dem Stickstoffpentoxyd liegt die Zersetzungstemperatur, also das Gebiet schlechter Ausbeute, sehr niedrig. Man müsste also, um gute Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit zu vereinigen, vielleicht auch hier einen katalytischen Prozess bei sehr niedriger Temperatur benutzen.

Ich möchte mir die Frage erlauben, ob einem der Herren Vortragenden Näheres über derartige Synthesen des Stickstoffpentoxyds bekannt ist.

Professor Foerster-Dresden: Wenn ich auch die letztgestellte Frage nicht unmittelbar beantworten kann, so könnten vielleicht nach dieser Richtung die Ergebnisse einiger im vorigen Winter im hiesigen Laboratorium von Herrn Dr. Grolée angestellten Versuche einen kleinen Hinweis geben.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob nicht auch ein Gemenge von Stickstoffdioxyd, Sauer-

stoff und Wasserdampf zur Reaktion zu bekommen ist, wenn man den Wasserdampf in kleinem Ueberschuss anwendet. Es ist aber dann nicht möglich, diese Stoffe anders zur Reaktion zu bringen, als dass etwa 66prozentige Salpetersäure, also etwa die Säure vom kleinsten Dampfdruck dabei sich niederschlägt.

Wenn man aber den Sauerstoff ozonisiert, so kann man folgende schöne Erscheinung beobachten. Wo das Ozon in die mit wenig Wasserdampf erfüllte NO_2-Atmosphäre hineintritt, hellt sie sich sofort auf, und es schlägt sich Salpetersäure in Nebeln nieder. Die stärkste Säure, die wir auf diese Weise gewonnen haben, war vom spezifischen Gewicht 1,47, also über 80prozentig. Dies gibt wohl eine Andeutung nach der Richtung, dass die Reaktion zwischen Wasserdampf, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff durch dessen Ozonisierung beträchtlich begünstigt wird. Die Versuche werden in diesem Jahre in unserem Laboratorium weiter fortgesetzt werden.

Professor Warburg-Berlin: Der Herr Vorredner sprach von der Anwendung des Ozons zur Vervollständigung der Absorption nitroser Gase. Ist dies bekannt, so lohnt es sich nicht, davon zu sprechen. Andernfalls könnte ich darüber etwas mitteilen.

Professor Klaudy-Wien: Ich sprach davon, dass die Idee naheliegend sei, die Nitrite mit Ozon zu oxydieren, dass aber alle Rechnungen, die man anstellt, ergeben, dass die Anwendung des Ozons im grossen, auf Basis jener Preise, wie sie von Siemens & Halske angegeben wurden, zu teuer ist. Wenn es gelingt, billiges Ozon zu erhalten, dann dürfte es für den genannten Zweck in Frage kommen.

Professor Warburg-Berlin: Also ist es vielleicht nicht überflüssig, davon zu sprechen.

Ich kann also mitteilen, dass nitrose Gase in Gegenwart von Ozon sehr leicht von verdünnter Lauge, die etwa 2 g Natron im Liter enthält, absorbiert werden. In der Tat wurden bei Versuchen von Herrn Dr. Leithäuser und mir die durch die stille Entladung in Luft neben dem Ozon gebildeten nitrosen Gase in einer Vorlage mit der Lauge vollständig absorbiert; in einer zweiten gleichen Vorlage wurde kein Stickstoff mehr gefunden.

Dass aber das Ozon hierzu nötig ist, ergibt sich sehr hübsch auf folgende Weise. Es ist möglich, die stille Entladung in atmosphärischer Luft so zu leiten, dass gar kein Ozon, sondern nur nitrose Gase gebildet werden; das geschieht durch Beimengung einer Spur von N_2O_4. Wenn man diese Gase durch die verdünnte Lauge durchleitet, dann findet man, dass sie keineswegs vollständig absorbiert werden. Wenn man aber jetzt Ozon beimischt, dann wird die Absorption eine vollständige.

Kollege Nernst macht mich darauf aufmerksam, dass das vielleicht ein technisches Interesse haben könnte. Natürlich ist das eine andere Frage, über die ich hier nicht urteilen kann.

Geheimrat Nernst-Berlin: Wenn ich hierauf gleich etwas bemerken darf, so glaube ich, dass vor allem durch diese Beobachtung von Herrn Warburg eine sehr bequeme analytische Methode zur Bestimmung der nitrosen Gase gegeben ist; denn mengt man vorher Ozon bei, so hat man ein ausserordentlich bequemes Absorptionsmittel in Gestalt verdünnter Lauge. Im übrigen bestätigen die Beobachtungen von Herrn Warburg vollständig die Beobachtungen, auf die ich Herrn Luther aufmerksam gemacht habe, dass sonst tatsächlich verdünnte Laugen nur langsam auf die nitrosen Gase einwirken.

Privatdozent Dr. Helbig-Rom: Infolge einer Untersuchung, die ich vor zwei Jahren veröffentlichte, hat sich herausgestellt, dass N_2O_4 sowohl in flüssiger als in Gasform von Ozon augenblicklich glatt aufoxydiert wird, und zwar zu N_2O_5. Die Oxydation geht sogar so rasch und so bequem von statten, dass man darin eine sehr bequeme Darstellungsweise von festem kristallinischen N_2O_5 als Vorlesungsversuch vorführen kann. Infolgedessen spielt das Ozon nicht eine katalytische Rolle, wie es soeben den Anschein gehabt hat, sondern eine direkt aufoxydierende Rolle und das Wasser, welches zugleich anwesend ist, hat nur die Rolle, das entstandene N_2O_5 zu lösen und infolgedessen die Salpetersäure zu bilden.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ja, ich glaube, die Meinung war auch, dass die Nitrate oxydiert werden.

Geheimrat Warburg-Berlin: Ja, das war die Meinung, nicht eine katalytische Wirkung.

Dr. Leithäuser-Berlin: Wie langsam die Absorption des N_2O_4 in Wasser oder auch in verdünnter Jodkalilösung erfolgt, kann man sehr leicht bei dem Versuch sehen, den Herr Warburg eben beschrieben hat. Wenn das Gas, welches aus dem Entladungsapparat kommt, durch Jodkali geleitet wird, welches sich in vier aufeinander folgenden Waschflaschen befindet, so tritt, wenn Ozon dabei ist, Jodabscheidung nur in der ersten Vorlage ein, wenn kein Ozon zugegen ist, scheidet sich auch in der vierten Vorlage Jod ab, zum Beweis, wie schwer die Absorption des N_2O_4 vor sich geht.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich darf vielleicht darauf hinweisen, dass durch diese interessanten Mitteilungen über Ozon auch die Frage des Herrn Biltz wenigstens teilweise eine Beantwortung gefunden hat.

N_2O_4 lässt sich durch Ozon oxydieren zu N_2O_5. Aber ob das durch gewöhnlichen Sauerstoff durch Katalysierung möglich ist, scheint mir eine offene Frage zu sein. Es wird sich betreffs dessen um die Existenzfähigkeit des N_2O_5 handeln.

Dr. Russ-Wien: Ich wollte nur bemerken, dass nach Versuchen, die ich im Winter angestellt habe, die Oxydation von Kaliumnitritlösungen, zu Nitrat durch Ozon, nicht aber durch Sauerstoff allein, quantitativ gelingt. Auch wird salpetrige Säure durch Ozon in Salpetersäure übergeführt.

Geheimrat Nernst-Berlin: Sind die Versuche veröffentlicht?

Dr. Russ-Wien: Nein.

Professor Haber-Karlsruhe: Ich weiss nicht, ob ich den Herrn Vortragenden recht verstanden habe, denn ich konnte von meinem Platze aus seinen Worten nur schwer folgen. Ich glaube, er sagte, dass man mit 5 % nitrosen Dämpfen zu einer Ausbeute von 900 kg pro Kilowattstunde gekommen sei. Nach meiner Kenntnis erlauben verschiedene Verfahren, Konzentrationen von 5 % zu erreichen. Die Ausbeute von 900 kg pro Kilowattjahr habe ich bei genauerem Nachfragen nicht bestätigen hören. Ich möchte nun den Herrn Vortragenden fragen, ob er für technische Ausbeuten von 900 kg HNO_3 pro Kilowattjahr noch andere Quellen als den Vortrag von Sigfrid Edström vor dem internationalen elektrotechnischen Kongresse in St. Louis 1904 besitzt. Ich habe diese Edströmschen Angaben über die von Birkeland und Eyde im Betriebe erzielten Ergebnisse seiner Zeit für verlässlich gehalten und sie deswegen in mein Buch über die Thermodynamik technischer Gasreaktionen übernommen. Ich bin aber inzwischen belehrt worden, dass das Verfahren von Birkeland und Eyde tatsächlich über 600 kg HNO_3 pro Kilowattjahr im Betriebe nicht hinausführt.

Professor Klaudy-Wien: Ich habe darauf zu erwidern, dass ich die Bedenken gegen die Zahl von 900 kg teilte und ich glaube, die Herren werden auch bemerkt haben, dass ich in keinem Falle von dieser Zahl irgend welchen Gebrauch gemacht habe. Ich glaubte nur sagen zu müssen, dass Versuche im kleinen diese Resultate ergeben haben sollen und bin dazu gekommen, anzunehmen, dass solche Versuche tatsächlich gelungen sind, weil einerseits Herr Dr. Brode und anderseits Herr Professor Haber, wie er selbst bestätigte, in ihren Veröffentlichungen von ähnlichen Ergebnissen sprachen. Durch die Aufklärungen erledigt sich der Zweifel.

Vorsitzender: Ich glaube, verehrte Anwesende, wir sind bereits in die Generaldebatte hineingekommen, und ich darf betonen, dass es nunmehr freistehen würde, über den gesamten Gegenstand noch irgendwelche Bemerkungen zu machen.

Herr Dr. Erlwein-Berlin:

ÜBER DARSTELLUNG VON KALKSTICKSTOFF.

Meine Herren! Wenn ich jetzt zum Schluss der Vormittagssitzung das Wort ergreife, so ist es, wie ich hervorheben möchte, nicht meine Absicht, Ihnen an Stelle des Herrn Professor Frank einen längeren eingehenden Vortrag über Kalkstickstoff zu halten.

Als ich am gestrigen Empfangsabend von den Herren Professor Wagner und Professor Foerster hörte, dass Professor Frank in letzter Stunde wegen Krankheit seinen Vortrag über Kalkstickstoff abgesagt hat, erwähnte ich ganz beiläufig, ich hätte einige Diapositive zu diesem Vortrag mitgebracht. Die genannten Herren baten mich nun, diese Diapositive als Lichtbilder in der heutigen Sitzung mit kurzen Erläuterungen zu demonstrieren. Ich habe mich dazu bereit erklärt und komme diesem Wunsch mit der gütigen Erlaubnis des Herrn Professor Nernst gern nach. Angesichts der sehr vorgerückten Zeit werde ich mich bei den Erläuterungen der Lichtbilder, welche die Apparatur zur Herstellung von Kalkstickstoff, sowie Ammoniak aus Kalkstickstoff zeigen, sehr kurz fassen. Meine Herren! Ich kann bei Ihnen die Kenntnis der chemischen Reaktionen, die bei der Einwirkung von Kalkstickstoff auf Carbid, also bei der Herstellung von Kalkstickstoff stattfinden, als bekannt voraussetzen. Ich erwähne hier nur kurz, dass Frank und Caro gefunden haben, dass die Carbide der alkalischen Erden beim Erhitzen Stickstoff aufnehmen. Es entsteht dabei beim Baryumcarbid ein Gemenge von Baryumcyanid und Baryumcyanamid, beim Calciumcarbid dagegen nur reines Calciumcyanamid ohne jede Spur von Cyanid. Die technische Verfolgung der letzteren Reaktion durch die Cyanidgesellschaft führte zu dem Resultat, dass beim Azotieren von Calciumcarbid ein vollständig cyanidfreies Cyanamid erhalten werden und daher daran gedacht werden konnte, dass Calciumcyanamid nicht nur als Ausgangsmaterial für Cyankalium- und Blutlaugensalzherstellung zu benutzen, sondern es auch als Düngemittel als Ersatz von Chilisalpeter

und Ammonsulfat zu verwenden. Nachdem von der Cyanidgesellschaft in längeren Versuchen die Technik der Azotierung von Calciumcarbid geschaffen war, wandte sie sich in Verbindung mit einer italienischen Gesellschaft (Società italiana par la fabbricazione di prodotti azotati in Piano d'Orta), der grosse Wasserkräfte, bezw. billiges Calciumcarbid zur Verfügung standen, der Fabrikation von Kalkstickstoff im grossen zu. In den Anlagen dieser Gesellschaft geschieht die Herstellung des Kalkstickstoffes in der Weise, dass man in geschlossene und feuerbeständige Retorten gemahlenes Carbid bringt und auf dasselbe trockenen reinen Stickstoff einwirken lässt. Die Azotierungsöfen, wie sie in Piano d'Orta im Betrieb sind, zeigt in schematischer Skizze die Fig. 199. Die quer in einem gemauerten Ofen liegenden, mit Chargier- und Dechargiervorrichtung versehenen und während des Arbeitens gegen Luft abgeschlossenen Retorten werden nach Füllung mit Carbidpulver auf 700 bis 1000°, also auf Rot- bis Weissglut, erhitzt und dann mit der Stickstoffleitung verbunden. Das Carbid absorbiert dann mit grosser Heftigkeit unter starkem Aufglühen und Wärme-Entwicklung Stickstoff und bildet Calciumcyanamid, Kalkstickstoff. Wird kein Stickstoff mehr absorbiert, was an einer vorgelegten Gasuhr ersichtlich ist, so wird das Reaktionsprodukt aus den Retorten gebracht und nach der Abkühlung unter Luftabschluss und einer Zerkleinerung zu Pulver in die Versandgefässe oder Säcke gebracht. Der in die Retorten gehende Stickstoff kommt in Piano d'Orta aus einer Linde-Anlage, in der er durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft zu billigem Preise in fast chemisch reiner Form gewonnen wird.

Auf der linken Seite des Bildes ist ein Stickstoffofen dargestellt, in dem Stickstoff durch Ueberleiten von Luft über in glühenden Eisenretorten befindliche Kupferspäne hergestellt wird. In einem solchen Ofen, der überall dort für Stickstoffherstellung in Frage kommt, wo die für Linde-Anlagen notwendige Betriebskraft sehr teuer ist, befinden sich mehrere, von den Feuergasen umspülte Retortenbatterieen, deren Kupfer abwechselnd oxydiert und reduziert wird.

Meine Herren! Die Cyanidgesellschaft war eine Zeit lang gezwungen, das Frank-Caro-Verfahren durch ein direktes zu ersetzen, bei welchem nicht über fertiges Handelscarbid gegangen zu werden brauchte, sondern der Kalkstickstoff aus den Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff direkt gewonnen werden konnte. Es war dies zu einer Zeit, wo die Preise des Carbids bei etwa 200 Mk. standen. Da die Tonne gewöhnlichen Carbids im Durchschnitt

Fig. 199.

Fig. 200.

nur etwa 250 kg Stickstoff aufnimmt, so ist ohne weiteres klar, dass eine Kalkstickstofffabrikation, die auf Basis dieser Carbidpreise arbeiten muss, eine befriedigende Oekonomie nicht geben kann. Es wurde denn auch während der Periode der hohen Carbidpreise von der Cyanidgesellschaft ein von Siemens & Halske angeregtes direktes patentiertes Verfahren zur Gewinnung von Kalkstickstoff aus Kalk, Kohle und Stickstoff im elektrischen Widerstandsofen auf breiter technischer Basis ausgebildet. Als die Herstellung des Carbids durch weitere Verbesserungen billiger wurde, kehrte man wieder zum Frank-Caroschen Verfahren zurück, das unter den geänderten Umständen wieder die bessere Oekonomie auf seiner Seite hatte. Das nunmehr verlassene direkte Verfahren im elektrischen Widerstandsofen wurde in Oefen der Fig. 200 von 6 m Länge, 3 m Breite und 2 m Höhe ausgeführt, die eine gewisse Aehnlichkeit mit den Achesonschen Oefen hatten. In dem Innenraum des Ofens mit doppelter Wandung, deren innere, um dem Stickstoff leichten Zutritt zum Reaktionsmaterial zu ermöglichen, mehrfach durchlöchert war, lag die Charge aus Kalk und Kohle, die durch einen Strom zwischen den beiden, aus der Figur ersichtlichen Elektroden zum Glühen gebracht wurde. Die Reaktion wurde durch Kohlenstäbe eingeleitet, die ins Glühen kamen und Anlass zur Bildung von Kalkstickstoff gaben, der sich in konzentrischen Schichten um die Kohlen ablagerte und in Cylinderform gleichmässig weiterwuchs.

Fig. 201.

Fig. 202.

Der auf diese Weise direkt erhaltene Kalkstickstoff enthielt nur 12 bis 15 % Stickstoff im Gegensatz zu dem über Carbid erhaltenen mit 20 bis 22 %, hatte aber als Düngemittel, auf gleiche Stickstoffmengen bezogen, die gleiche Wirkung wie der Carbid-Kalkstickstoff.

Meine Herren! Nachdem man die Wege gefunden hatte, den Kalkstickstoff billig herzustellen, tauchte im Anschluss daran die Frage auf, ob man den Amidstickstoff des Calciumcyanamids nicht auf billige Weise in Ammoniak- bezw. Ammonsulfat umwandeln könne, um auf diese Weise zu einem dem Handel schon bekannten und durch langjährige Versuche bewährten Düngemittel zu gelangen. Auch zur Lösung dieser Aufgabe waren bald Wege gefunden, die darauf basieren, dass Calciumcyanamid, mit überhitztem Wasserdampf behandelt, seinen Stickstoff zu 99 % in Form von Ammoniak abgibt. Eine Apparatur zur Umsetzung von Kalkstickstoff in Ammoniak ist in Fig. 201 dargestellt. In einem autoklavenähnlichen Behälter stehen Horden in einer, aus der Zeichnung ersichtlichen Anordnung, auf denen Kalkstickstoff in dickeren Lagen ausgebreitet liegt. Der durch und über die Horden streichende überhitzte Wasserdampf zersetzt den Kalkstickstoff unter Bildung von kohlensaurem Kalk und Ammoniak. Das entweichende gasförmige Ammoniak wird in die in der Technik bekannten, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Vorlagen geleitet, wo es als kristallinisches Ammonsulfat ausfällt und gewonnen wird.

Zum Schluss, meine Herren, bringe ich Ihnen ein Lichtbild (Fig. 202) von der ersten, in den Abbruzzen in der Nähe der wasserreichen Pescara liegenden Kalkstickstofffabrik Piano d'Orta, die seit etwa 3/4 Jahren im Betrieb ist und auf einer Produktionsbasis von 4000 Tonnen Kalkstickstoff arbeitet, welche in nächster Zeit auf 14000 Tonnen erhöht wird. Aehnlich eingerichtete Kalkstickstofffabriken, jedoch mit grösseren Produktionseinheiten, werden im Laufe dieses und des nächsten Jahres gebaut in: Sebenico und Almissa in Dalmatien, Lonza in der Schweiz, Martigny im Rhônetal, in Norwegen, Amerika und eine im östlichen Deutschland.

Diskussion.

Vorsitzender: Ich danke Herrn Dr. Erlwein von der Firma Siemens & Halske vielmals dafür, dass er uns einen Einblick in die Darstellung des Kalkstickstoffes gewährt hat.

Dr. Krauss-Westeregeln: Ich möchte im Anschluss an die vorgezeigten Bilder der Kalkstickstofffabrikation eine Frage zur Diskussion stellen.

Ein gewisser Polzeniuss, Chemiker, hat ein Deutsches Reichs-Patent Nr. 163320 im Jahre 1901 genommen. Wenn man nach diesem Patent feingepulvertes Chlorid, etwa Chlorcalcium, ungefähr 10 bis 15 %, feingepulvertem Calciumcarbid zumischt, dann dieses Gemenge erhitzt und darüber Stickstoff leitet, so wird dieser Stickstoff schon bei einer Temperatur ganz gierig aufgenommen, wo reines Carbid noch keinen Stickstoff aufzunehmen vermag. Nach dem Patent Frank-Caro soll reines Carbid den Stickstoff bei etwa 1000 bis 1100° aufnehmen. Die Temperatur ist wohl etwas zu hoch gegriffen; es wird etwa 900 bis 1000° sein. Bei Beimischung von 10 bis 15 % Chlorcalcium zu Calciumcarbid findet diese Stickstoffaufnahme schon unter 700° statt, technisch geradezu begierig zwischen 700 und 750°.

Es würde mir nun interessant sein, Aeusserungen aus der hochgeehrten Versammlung zu hören, wie diese Wirkung der Chloride zu erklären ist.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Ich möchte meinen, dass das Calciumcarbid erst dann mit Stickstoff reagiert, wenn es in kleinen Mengen dissociiert ist, so dass Spuren von freiem Calcium vorhanden sind. Calciumchlorid ist vielleicht schon bei tieferer Temperatur dissociiert, so dass es als Zwischenkörper die Reaktion in die Wege leitet. Ich glaube, durch solche oder ähnliche Gedanken lassen sich derartige Vorgänge erklären.

Geheimrat Nernst-Berlin: Hierzu wäre vielleicht zu bemerken, dass das Gleichgewicht durch einen indifferenten Zusatz wohl nicht verschoben werden kann.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr empfindlich gegen Zusätze, und das kommt nun praktisch ja ganz auf den beobachteten Effekt hinaus. Es gibt z. B. ein interessantes Patent von Gebr. Siemens, Baryumsulfat (Witherit) in Karbonat überzuführen. Das geht viel leichter, wenn man Baryumnitrat zugibt. Da wird entschieden auch, weil die Dissociation des Baryumnitrats früher eintritt, ein ähnlicher Einfluss wie bei der vorliegenden Streitfrage vorhanden sein.

Geheimrat Nernst-Berlin: Es liegt ja hier der Gedanke sehr nahe, dass Chlorcalcium, weil es geschmolzen ist, als Lösungsmittel dient.

Dr. Krauss-Westeregeln: Ich möchte bemerken, dass die ganze Substanz während der Reaktion in eine fast breiige Masse übergeht und dass man zum Schluss beim Erkalten einen festen Stein hat von 20 bis 24 % Stickstoff.

Professor Bredig-Heidelberg: Auch ich möchte glauben, dass es sich hier um Lösungs-

erscheinungen handelt. Es ist ja eine bekannte Erscheinung, dass im allgemeinen wenigstens die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Gas und Flüssigkeiten viel schneller verlaufen als zwischen Gas und festen Stoffen. Das würde auch schon einen Teil der Beschleunigung durch Chlornatrium u. s. w. erklären. Ausserdem aber wäre hier ein wissenschaftlich höchst interessanter Fall, weil sich hier das Gleichgewicht anscheinend viel schneller einstellt und man daher hier viel leichter die in Frage kommenden Gleichgewichte und andere Aufgaben physikalisch-chemisch untersuchen könnte, als wenn man Calciumcarbid allein hat. Das erste Problem wäre natürlich die Schmelzkurve und dann das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Stickstoff. Das wäre sehr anregend für weitere wissenschaftliche und technische Versuche.

Professor Foerster-Dresden: Ich möchte aus eigenen Versuchen, die im hiesigen Laboratorium darüber gemacht worden sind, die von Herrn Nernst ausgesprochene Ansicht bestätigen, dass es sich hier um weiter nichts handelt, als um das Löslichmachen der Reaktionsteilnehmer. Man kann nämlich genau dasselbe wie mit Chlorcalcium mit Fluorcalcium machen bei etwas höherer Temperatur. Calciumsulfat tut es gar nicht, weil es höher schmilzt als Calciumcarbid, während die beschleunigende Wirkung von Chlorcalcium und Fluorcalcium bei denjenigen Temperaturen etwa eintritt, bei welchen sie zu erweichen beginnen.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Ich möchte meinen, die Verflüssigung würde eher schaden, denn dadurch wird die wirksame Oberfläche sehr vermindert. Es handelt sich nach meiner Ansicht darum, den umzuwandelnden Körper, das Carbid, in möglichst fein verteilter Form zu haben. Deshalb wird das Carbid auch fein gepulvert. So ist die Berührungsfläche mit Stickstoff eine grössere, als wenn es von der Schmelze aufgenommen würde. Deshalb scheint mir diese Erklärung nicht statthaft zu sein.

Dr. Krauss-Westeregeln: Ich glaube, dass der verehrte Vorredner nicht das Richtige getroffen hat. Es zeigt sich nämlich, dass, wenn man den Prozess unterbricht und die Masse erkalten lässt, diese Kuchen aussen fast vollständig mit Stickstoff gesättigt sind, während im Innern der Kuchen noch vollständig als Rohcarbid vorhanden ist. Also, es kann nicht die poröse Oberfläche sein, sondern, wenn ich den Prozess bis zu Ende durchführe, so geht der Stickstoff durch die flüssige Aussenrinde in das Innere hinein und verflüssigt allmählich die ganze Masse. Demnach ist es nicht eine Wirkung der Porosität, sondern es muss wohl eine Lösungserscheinung sein.

Geheimrat Hempel-Dresden: Ich möchte mich nicht zu dieser Sache, sondern zur vorhergehenden äussern. Das ist die Frage der Gewinnung des Stickstoffs, über die wir diskutiert haben. Die Zahlen zeigen, dass der grösste Konsum an Chilisalpeter für die Landwirtschaft stattfindet. Es ist kein Zweifel, dass wir eine Stickstoffindustrie brauchen können, und dass wir sie haben werden, dass aber dieser Industrie ganz bestimmte Grenzen gezogen sind, und zwar durchaus nicht die Grenzen, die in der Verwendung des Chilisalpeters heute bestehen, denn die Tatsache liegt vor, dass wir den Chilisalpeter für Düngezwecke entbehren könnten. Augenblicklich treibt man einen ungeheuren Luxus, indem man den gesammten Abfall der Städte in die Flüsse gehen lässt. Das grosse Problem der Reinhaltung der Häuser ist durch Wasserklosett und Schwemmsystem gelöst. Das Problem der Zukunft ist, eine Methode zu finden, mittels der es möglich ist, die Häuser so reinlich zu halten, wie es das Wasserklosett ermöglicht, und gleichzeitig die stickstoffhaltigen Stoffe zu gewinnen.

Kein Mensch hat daran gedacht, dass man Fettsäure mit Bakterien technisch abspalten würde. Heute haben Sie dieses Problem vollständig gelöst. Es schien nur eine wissenschaftlich interessante Tatsache zu sein, als man entdeckte, dass gewisse Bakterien die Fette in ihre Bestandteile zerlegen. Heute vermag man diesen Prozess gewinnbringend in grossem Maassstabe auszuführen. Bereits heute ist es möglich, die Abfallwässer der Häuser mittels der Oxydationsfilter so zu behandeln, dass der grösste Teil der vorhandenen stickstoffhaltigen Stoffe durch Bakterien in salpetersaure Salze übergeführt wird. Mittels eines Oxydationsfilters von etwa 2 bis 3 cbm Inhalt, kann man jetzt die gesamten Abwässer eines gewöhnlichen, mässig grossen Hauses beinahe vollständig oxydieren, so dass der Stickstoff als Salpetersäure vorhanden ist. Es fragt sich, ob wir nicht binnen kurzem wieder zurückgreifen auf ähnliche Einrichtungen, wie die Salpeterplantagen waren, die vor 200 bis 300 Jahren, wo bekanntlich der ganze Salpeter im Lande produziert wurde, angewendet wurden. Natürlich werden wir nicht in der alten Plantage arbeiten, sondern mit rein gezüchteten Bakterien in der Sache angemessen eingerichteten Apparaten. An eine grosse Zahl von Rohrleitungen hat man sich in den Städten gewöhnt, jeden Tag werden Röhren gelegt. In der allernächsten Zeit erhalten wir wahrscheinlich Sauerstoffleitungen zur Verwendung des Nürnberglichtes. In Zukunft wird Dresden wahrscheinlich ausser einer

gewöhnlichen Schleuse, die nach der Elbe geht, noch ein Rohr haben, das konzentrierte Fäkalien direkt nach der Stickstofffabrik führt, einer organischen Stickstofffabrik.

Ich möchte das nur sagen für die Herren, die grosse Kapitalien engagieren wollen, damit dieselben nicht denken, die elektrische Stickstofffabrik habe keine Konkurrenz in Aussicht. Wir haben etwas Aehnliches erlebt mit der Pottaschefabrikation. Als der Engel-Prozess erfunden worden war, mittels dessen es möglich ist, direkt das Chlorkalium mit Magnesiumkarbonat in Chlormagnesium und kohlensaures Kali umzusetzen, dachten die Besitzer der Patente, sie hätten die Pottaschenproduktion in der Hand. Heute liegt die Sache so, dass beinahe die gesamte Pottasche auf dem Umwege über die Rübe aus der Melasse und dem Wollschweiss produziert wird. Denken sie an die enormen Mengen Stickstoff, die in allen möglichen Abfallstoffen zur Verfügung stehen, so ist kein Zweifel, dass sie uns mit Leichtigkeit von Chili unabhängig machen können.

Was notwendig ist, ist, die Landwirtschaft zu erziehen, dass der vorhandene Stickstoff, den wir in Massen besitzen, nicht wertlos weggeworfen, sondern direkt verwertet wird.

Dr. Erlwein-Berlin: Meine Herren! Es ist eben von dem Verfahren von Polzeniuss gesprochen worden, und zwar im Gegensatz zu dem Verfahren von Frank und Caro. Dazu möchte ich zunächst bemerken, dass ich vorhin dieses Verfahren nicht erwähnt habe, weil es in Ausgangsmaterial und Endprodukt mit dem genannten identisch ist und nur wegen patentrechtlicher Fragen Differenzen vorhanden sind, über die zur Zeit mehrere Prozesse schweben.

Es wird behauptet, dass bei Zusatz von Chlorcalcium das Carbid bei Einbringung in Stickstoff früher anfängt zu arbeiten, und zwar wird diese Wirkung dem Chlorcalcium zugeschrieben. Es wurden im Verlaufe der Patentbehandlung und Prozesse eine Reihe Untersuchungen gemacht — ich erwähne hier nur die Untersuchung des Herrn Professor von Knorre —, bei welchem es darauf ankam, zu konstatieren, ob diese Wirkung einer früheren Initialzündung dem Chlorcalcium allein zukäme oder auch anderen Körpern, wie sie allgemein in den Zusatzpatenten von Frank und Caro angegeben sind. Dabei stellte sich heraus — und das geht auch aus dem Gutachten des Herrn Professor von Knorre hervor —, dass die Wirkung einer früheren Stickstoffaufnahme nicht bloss dem Chlorcalcium eigen ist, sondern auch einer ganzen Reihe anderer Salze, wie eben von Herrn Professor Foerster erwähnt. Es wird immer so dargestellt, als ob der Zusatz von Chlorcalcium das ganze Reaktionsgemisch während der ganzen Dauer der Stickstoffeinwirkung auf einer Temperatur von 700 bis 750° C. hielte. Wenn man sich aber die Sache bei Licht besieht, sieht man die Unhaltbarkeit dieser Behauptung sofort ein. Es geht aus den thermochemischen Erscheinungen hervor — man kann sich davon durch einen Versuch sehr leicht überzeugen —, dass das Carbid förmlich explosionsartig im Stickstoff verbrennt, und zwar gleichgültig, ob es reines Carbid oder ein Gemisch von Carbid und Chlorcalcium ist.

So ist auch die Angabe der Frank-Caroschen Patentschrift zu verstehen, dass die günstigste Temperatur für Calciumcarbid bei 1000 bis 1100° C. liegt. Dass die gleiche Temperatur auch für Calciumcarbid-Chlorcalcium-Gemische besteht, hat Herr Professor von Knorre in seinem vorher erwähnten Gutachten nachgewiesen. Die Reaktion ist eine exotherme und kein Zusatz vermag nach erfolgter Initialzündung ohne Beeinträchtigung der Ausbeute die Temperatursteigerung zu vernichten.

Es ist gefunden worden, dass sowohl Carbonate als Chloride und auch andere Salze ähnliche Erscheinungen geben, d. h. die Initialzündung herabsetzen, und ich betone hier nochmals: es sind diese sogen. Auflockerungssalze auch schon in den Patenten von Frank und Caro enthalten. Allerdings steht dort nur von: „Alkalien, Erdalkalien oder deren Salzen.“ Das Kaiserliche Patentamt hat sich bei Polzeniuss offenbar auf den Standpunkt gestellt, dass eben die Chloride eine ganz besondere Art von Salzen sind.

Bemerken möchte ich nur noch, dass auch reines Carbid mit zunehmender Aufnahme von Stickstoff in einen „breiigen“ Zustand übergeht, wie dies Herr Dr. Krauss von dem Carbid-Chlorcalciumgemisch erwähnt hat. Aber dieses Erweichen ist auf die Bildung des leicht sinternden Calciumcyanamids zurückzuführen. Das aus reinem Carbid erhaltene Calciumcyanamid ist nach dem Erkalten ebenfalls ein fest zusammengesinterter Kuchen.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Würde Calciumcarbonat auch befördernd wirken?

Dr. Erlwein-Berlin: Es wirken die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden in verschiedenem Grad. Wesentlich wird die Leichtigkeit der Azotierung bedingt durch die Auflockerung des Carbids. Man kann viel niedrigere Initialzündungen erreichen, wenn man das gepulverte Carbid mit Auflockerungsmaterial, z. B. auch Kohle oder fertigem Kalkstickstoff, mischt.

Es ist also eine ganze Reihe von Bedingungen, die zusammenwirken, um die Initialzündung herabzudrücken. Aber, meine Herren, die Herabdrückung der Initialzündung ist nicht die Hauptaufgabe der Azotierungstechnik. Ein

wesentlicher technischer Effekt würde nur dadurch entstehen, wenn es gelänge, die durch Zusätze herabgesetzte Initialzündungstemperatur während der ganzen Dauer der Azotierung niedrig zu erhalten und dadurch die Apparatur weniger zu beanspruchen.

Dr. Goldschmidt-Essen: Es scheint notwendig zu sein, für die Azotierung ein sehr reines Calciumcarbid zu haben, also ein Carbid, welches im allgemeinen reiner ist, als es bisher auf den Markt kommt. Es muss wohl ein Produkt hier angewandt werden, das über 300 Liter Acetylen ergibt, während man in Italien schon oft zufrieden ist mit Produkten, die unter 260 Liter ergeben.

Bietet die Herstellung von so reinem Calciumcarbid Schwierigkeiten? Ich hörte zwar, sie seien überwunden.

Dr. Erlwein-Berlin: Ich kann dem verehrten Herrn Vorredner nur folgendes erwidern: Es ist eigentlich ganz selbstverständlich, dass man möglichst das höchstprozentige Carbid anwendet, welches die Carbidtechnik liefert. Im allgemeinen enthält das Carbid des Handels 80 bis 83 % Carbid, und mit solchem Handelscarbid ist bis jetzt in der Praxis gearbeitet worden. Es hat sich gezeigt, dass die gewöhnlichen Handelssorten des Carbids, unter richtigen technischen Bedingungen behandelt, normalen 20 bis 22 prozentigen Kalkstickstoff geben. Die Carbide selbst arbeiten, je nach ihrer Herstellungsart, mit etwas verschiedener Initialzündungstemperatur, und die Ausbeuten, die man erzielt, umgerechnet auf das vorhandene Carbid, sind bei der einen oder der anderen Carbidsorte nicht sehr wesentlich verschieden.

Professor Haber-Karlsruhe: Ich darf mir zu einer kleinen Bemerkung das Wort erbitten, die ebenfalls an das Verfahren anknüpft, das Herr Dr. Erlwein uns vorgeführt hat. Die Bemerkungen, die Herr Geheimrat Hempel vorhin machte, bezüglich des Stickstoffes der Fäkalien, den wir in diffuser Form verlieren, statt ihn der Landwirtschaft zuzuführen, legen die Erwägung nahe, dass wir noch an anderer Stelle sehr leicht gewinnbaren gebundenen Stickstoff in grossen Mengen verlieren. Wenn auch nicht bei uns in Deutschland, so ist doch in Amerika die Destillationskokerei mit Ausnutzung der Koksofengase, aus denen das Ammoniak durch Waschen zu gewinnen ist, noch sehr unbedeutend. So war es wenigstens, als ich mich vor wenigen Jahren in den Vereinigten Staaten aufhielt, und ich glaube nicht, dass es sich inzwischen sehr geändert hat. Während es bei der Destillationskokerei nur eines einfachen Waschprozesses bedarf, um Ammoniak zu gewinnen, machen wir einen verhältnismässig erheblichen Umweg, wenn wir vom Kalk durch das Calciumcarbid zum Kalkstickstoff und von diesen durch Behandlung mit Wasserdampf zum Ammoniak gelangen. Wie stellen sich nun wohl die vergleichsweisen Kosten auf beiden Wegen?

Ich möchte noch hinzufügen, dass die Gewinnung von Ammoniak aus Kohle, die ja ein von der Natur gegebenes Nitrid ist, als Nebenprodukt der Kraft- und Heizgaserzeugung bei nasser Vergasung nach Mond ein überaus grosses Anwendungsgebiet hat. Es gibt zahlreiche, zum Teil noch ganz vernachlässigte Vorkommen von minderwertigen oder jungen Kohlen, die nach dem Mond-Prozess behandelt werden können. Vielleicht würde Dr. Erlwein noch ein Wort über die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses sagen und mitteilen, wie sich dieselbe zu der Oekonomie der Ammoniakbereitung auf dem Umweg durch den Kalkstickstoff stellt.

Dr. Erlwein-Berlin: Ich kann dem Herrn Vorredner darauf nur folgendes erwidern: Es ist ja allgemein bekannt, dass Kohle ungefähr 1 bis 1,5 % Stickstoff enthält, und dass dieser kolossale Stickstoff-Vorrat, den wir in den Kohlenlagern haben, sicherlich eine sehr grosse Quelle der Ammoniakherstellung ist. Aber wenn man sich die Anlagen, die sogen. Destillationskokereien näher ansieht und technische Kalkulationen anstellt, dann sieht man, dass selbst bei den günstigsten Verhältnissen das Kilogramm Stickstoff in dem Ammoniumsulfat angesichts der Amortisations- und Verzinsungsquote für die kolossal hohen Anlagekosten, die in Destillationskokereien mit Nebenproduktgewinnung vorhanden sind, ungefähr 65 bis 70 Pfennig kostet. Die Kokereien können daher den Stickstoff im fertigen Ammonsulfat nicht billiger liefern, wie es nach der Kalkstickstoffmethode geschehen kann, auch schon deshalb nicht, weil der Koks auf Parität mit Kohle verkauft wird und die Nebenprodukte die gesamten Kokereibetriebskosten zu tragen haben.

Eine andere Frage ist die der Gewinnung des Ammonsulfats beim Mond-Prozess. Hier sind die Verhältnisse zwar etwas günstiger, jedoch liegen praktische Ergebnisse in so grossem Maasse, wie bei Kokereien, nicht vor.

Dr. Buchner-Mannheim: Ich möchte zu einer Frage Stellung nehmen, die vorher Herr Dr. Erlwein aufgeworfen hat, nämlich, dass die Zugabe des Chlorcalciums zum Calciumcarbid zur Beschleunigung der Azotierung desselben für die Technik nicht von besonderer Bedeutung sei. Ob das Chlorcalcium als Lösungsmittel oder als auflockernder Stoff oder als Katalysator wirkt, ist freilich ohne Wichtigkeit. Aber wichtig ist, dass bei der Zugabe des Calciumchlorids die Azotierung sehr beschleunigt

wird. Wir haben es also mit einem Fall zu tun, wo die durch einen Zuschlag erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit technisch von grösster Bedeutung wird; denn dass durch die Zugabe des Chlorcalciums der Stickstoff sehr rasch absorbiert wird, heisst nichts anderes, als dass eine Fabrik, die nach einem solchen Verfahren arbeitet, weit leistungsfähiger in der gleichen Zeit ist und damit viel rentabler arbeitet. Ich möchte von Herrn Dr. Erlwein hören, ob die von der Gegenseite gemachten, sehr plausiblen Behauptungen technisch nicht doch von sehr schwerwiegender Bedeutung sind.

Dr. Erlwein-Berlin: Meine Herren! Ueber diese Frage möchte ich mich hier nicht eingehend äussern. Aber es ist nach meinen Erfahrungen und nach den Erfahrungen aller, die seit 6 bis 7 Jahren mit dieser Frage zu tun haben, nicht zutreffend, dass die Rentabilität eine andere würde nur dadurch, dass man die Initialzündung herabdrückt. Dieses Moment hat mit der Technik des Verfahrens an sich und besonders mit der Azotierungsdauer nichts zu tun. Die Dauer der Azotierung bis zum Erhalt eines hochprozentigen Produktes ist bei Zusatz von Chlorcalcium nicht geringer als ohne Zusatz.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Ich wollte nur ganz kurz darauf aufmerksam machen: wenn Calciumkarbonat auch so fördernd wirkt, trifft doch darauf die Erklärung von Foerster nicht zu, dass durch das Schmelzen der Prozess befördert würde. Ich glaube, dass es mehr auf das Dissociationsverhältnis ankommt.

Geheimrat Nernst-Berlin: Es kann ja eine starke Schmelzpunkterniedrigung stattfinden.

Dr. Erlwein-Berlin: Meine Herren! Was die Schmelzwirkung anlangt, so kann ich als Praktiker nur eines dagegen anführen. Wenn das Chlorcalcium zum Schmelzen käme, also sich verflüssigte, dann bekäme man ja nach unserer und anderer Erfahrungen gar kein Calciumcyanamid, sondern Calciumcyanid. Wenn Calciumcyanamid mit einem Körper zusammengeschmolzen wird, sei es Kochsalz oder Chlorcalcium, geht sämtlicher Stickstoff des Cyanamides in Cyanidform über, eine Form, die für die Düngezwecke nicht in Frage käme, und da tatsächlich das Material, welches die Herren in Westeregeln mit Chlorcalcium machen, kein Cyanid enthält, scheint mir die Schmelzwirkung nicht in dem Maasse eine Rolle zu spielen, wie hier vielfach angenommen wurde.

Dr. Krauss-Westeregeln: Ich möchte auf die Angriffe gegen die Patente nicht antworten. Mir lag mehr daran, die Frage wissenschaftlich aufzuklären, und da möchte ich den verehrten Anwesenden folgendes sagen. Das Patent von Polzeniuss ist in zweiter Instanz vom Reichspatentamt erteilt, und zwar nach vorangegangener Vorführung von Versuchen vor dem Reichspatentamt, und da wurde gerade diese Frage, die der Herr, ich glaube Herr Dr. Arndt, vorher angeschnitten hat, gelöst. Es wurden Parallelversuche gemacht, indem Calciumcarbid, gewöhnliches käufliches Calciumcarbid, fein gepulvert mit etwa 10 % Chlorcalcium gemischt wurde. Unter denselben Bedingungen wurde zur gleichen Zeit in dieselbe Retorte Calciumcarbid fein gepulvert mit 10 % Calciumoxyd, ebenso mit 10 % Calciumkarbonat und ausserdem noch reines Carbid hineingegeben. Die Temperatur wurde etwa 12 bis 14 Stunden auf ungefähr 730° erhalten; gemessen wurde mit Wien-Holborn-Instrumenten, und das Resultat war das: „das Chlorcalciumprodukt (Polzeniussgemisch) hatte 18 % Stickstoff als Cyanamid aufgenommen. Der Theorie nach könnte es 22 % aufnehmen. Würde man zwei bis drei Stunden länger erhitzt haben, so würde die Reaktion zu Ende gekommen sein. Sämtliche anderen Produkte hätten praktisch noch nicht 1 % aufgenommen.

Also da kann man nicht sagen, dass das Chlorcalcium dieselbe Wirkung hat wie die Oxyde, bezw. oxydbildenden Salze. Auf diese Versuche hin erteilte das Reichspatentamt das Patent in erster und in zweiter Instanz.

Vorsitzender: Meine Herren! Hier möchte ich mir nun aber doch erlauben einzuschalten: wissenschaftliche Fragen sind manchmal recht schwierig, technische Fragen sind meistens noch schwieriger, aber patentrechtliche Fragen sind am allerschwierigsten, so dass wir sie hier unmöglich behandeln und erledigen können. (Lebhafter Beifall.)

Da, wie ich sehe, sonst nicht weiter das Wort verlangt wird, möchte ich nunmehr Herrn Geheimrat Will aus Berlin bitten, das Wort zu nehmen.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Will-Berlin:

ÜBER TECHNISCHE METHODEN DER SPRENGSTOFFPRÜFUNG.

Als ich vor einigen Wochen die Aufforderung vom Kollegen Nernst erhielt, auf dem Kongress der Bunsen-Gesellschaft einen Vortrag über die Messung der Sprengkraft von Sprengstoffen zu halten, war ich zunächst geneigt, Herrn Nernst zu fragen, ob es nicht richtiger wäre, wenn er auf einer Versammlung von Sprengstofftechnikern über die neueren Hilfsmittel der allgemeinen Chemie zur Messung der die Sprengkraft bedingenden Faktoren sprechen würde. Ich war

wohl berechtigt, anzunehmen, dass, was diese Messmethoden anlangt, die Praktiker in der Sprengtechnik bei den Meistern auf dem Gebiete der physikalischen Chemie eher sich Auskunft holen können, als umgekehrt.

Ich habe mich nun aber doch entschlossen, dem Antrag Folge zu geben, in der Erwägung, dass gerade wenn man die Mitarbeit des physikalischen Chemikers wünscht, man notwendig zunächst einen Ueberblick über den jetzigen Stand der in der Technik gebräuchlichen Methoden geben muss.

Ich will mich bemühen, soweit es in dem naturgemäss beschränkten Zeitraum möglich ist, ein Bild der Sachlage zu geben, in der Hoffnung, dass auch dies eine Anregung zu gemeinsamer Arbeit von Technik und Wissenschaft werden möge. Neues, zumal für den Fachmann, auf dem Sprenggebiet kann ich dabei natürlich nicht bringen.

Die wichtigste Eigenschaft, auf welcher die Auswertung von Explosivstoffen beruht, ist eine Druckentwicklung infolge einer chemischen Umsetzung, bei welcher Gase unter Auftreten von Wärme entstehen.

Lange Zeit war die Prüfung der Wirkung des Explosivstoffes, der bis zum Ende des 18. Jahrhunderts der einzige war, mit welchem sich die Technik beschäftigte, nämlich des Schwarzpulvers, eine der jeweiligen Auswertung angepasste, rein empirische.

Man versuchte, wie weit ein Geschoss aus einem Mörser durch ein bestimmtes Gewicht oder Volumen des fraglichen Pulvers herausgeworfen wurde, oder man ermittelte z. B. mit der Le Blondschen Zahnrad-Eprouvette, bei welcher das in einem kurzen Pulverbehälter zur Entzündung gebrachte Pulver auf einen Federhebel wirkte, dessen Ausschlag, der durch die Drehung eines Zahnrades gemessen wurde. Derartige Apparate, wie sie von Guillaume le Blond beschrieben wurden[1]), haben sich im Gebrauch gehalten, bis mit der Entwicklung der pneumatischen Chemie, der Thermochemie und der Erkenntnis des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft ein eingehenderes Studium der die einzelnen Explosionsvorgänge bedingenden Faktoren ermöglicht wurde.

Das grundlegende Werk, welches die Beziehungen zwischen den thermochemischen Vorgängen bei der Umsetzung von Explosivstoffen behandelt, ist das Werk von Berthelot: „Sur la force des matières explosives d'après la Thermochimie“, aus dem Jahre 1883.

Berthelot hat hier die Resultate seiner im Jahre 1870 während der Belagerung von Paris begonnenen Untersuchungen niedergelegt. Das Buch enthält nicht nur die Beschreibung der wichtigsten Methoden und Apparate zur Bestimmung der bei Explosionsvorgängen frei werdenden Wärmemengen, sondern zeigt auch, in welcher Weise die bei thermochemischen Untersuchungen erhaltenen Zahlen ausgewertet werden können, um nach dem Prinzip der konstanten Wärmesummen die Wärmetönung für alle die Explosionsprozesse zu berechnen, für welche die Bildungswärme des Anfangszustandes und des Endzustandes bekannt sind.

Die zur Berechnung der wichtigsten Explosionsvorgänge nach diesem Verfahren nötigen Daten sind in umfangreichster Weise von Berthelot selbst, zum Teil im Verein mit Sarrau und Vieille[1]) bestimmt worden.

Wo es erforderlich ist, die Wärmetönung eines Explosionsvorganges direkt zu bestimmen, dient das Explosionskalorimeter. Man vollzieht die Explosion in einer kleinen Bombe, welche mit elektrischer Zündung versehen ist. Die Zündung wird in einem Wasserkalorimeter vorgenommen und aus der Temperatursteigerung unter Berücksichtigung des Wasserwertes des Apparates unter den sonstigen nötigen Vorsichtsmaassregeln, die hier zu beschreiben sich wohl erübrigt, die bei der Explosion frei gewordene Wärmemenge berechnet.

Als Träger der durch die in Form von Kalorien gemessenen Energie dienen die Explosionsgase, deren Spannung die Umsetzung dieser Energie in mechanische Arbeit vermittelt. Das Gasvolumen wird in einfacher Weise durch Auffangen der Gase aus der kalorimetrischen Bombe in einem geeigneten Kalorimeter[2]) bestimmt. Berthelot hat zuerst vorgeschlagen, das Produkt aus der Anzahl der bei der Explosion entwickelten Kalorien mit dem spezifischen Volumen, d. h. dem Raum, welchen die von der Gewichtseinheit des Sprengstoffes erzeugten Explosionsgase bei 0^0 und 760 mm Druck einnehmen, dividiert durch die spezifische Wärme der Reaktionsgase, als relatives Maass für die mechanische Arbeitsleistung eines Sprengstoffes, „seine Sprengkraft“, zu wählen.

In der nachstehenden Tabelle sind für eine Reihe von Sprengstoffen die Produkte aus der in Kalorien gemessenen Energie und dem spezifischen Gasvolumen (Wasser gasförmig) zusammengestellt, wobei da, wo es sich um ähnliche Explosionsgase handelt, ohne wesentlichen Fehler die Division durch die spezifischen Wärmen weggelassen werden konnte (Tabelle 1).

1) Romocki, Geschichte der Sprengstoffchemie, Bd. 2, S. 6.

1) Berthelot, Thermochimie 1897, Annuaire du bureau des longitudes 1904.

2) Sarrau und Vieille, Mém. Poudres et Salp. 2, 134; vergl. auch Berthelot, Sur la force explosive u. s. w. 1883.

Tabelle 1.

Produkt aus spezifischem Volumen für einige Sprengstoffe. (Sprengkraft nach Berthelot.)

Nr.	Sprengstoff	Wärmeinhalt	Spezifisches Volumen	Produkt aus Wärmeinhalt und spezifischem Volumen	Wertverhältnis
1	Sprenggelatine (7 % Kollodiumwolle)	1640	710	1 164 000	100
2	Nitroglycerin	1580	713	1 127 000	97
3	Würfelpulver C/89	1290	840	1 084 000	93
4	Nitromannit	1526	692	1 056 000	91
5	Schiesswolle (Stickstoffgehalt 12,8 %)	1060	850	901 000	77
6	Ammonnitrat (mit 10 % Mononitronaphtalin)	937	925	867 000	75
7	Schiesswollpulver	830	920	764 000	66
8	Pikrinsäure	810	869	704 000	60
9	Dynamit (75 % Nitroglycerin)	1290	535	690 000	59
10	Ammonnitrat	626	930	582 000	50
11	Kaliumpikrat	787	549	432 000	37
12	Schwarzpulver	685	285	195 000	17
13	Knallquecksilber	410	314	129 000	11

Der Vorschlag von Berthelot führt nun aber, wie die Tabelle zeigt, zu einer Anordnung der Sprengstoffe nach ihrer Arbeitsfähigkeit, welche sich keineswegs mit dem deckt, was die Praxis als relative Wirkung der Sprengstoffe ermittelt hat. Die praktische Auswertung ergibt bei der Prüfung meist ein Verhältnis der Sprenggelatine zu dem Schwarzpulver von etwa 2 : 1 bis 3 : 1, während in der Tabelle eine Wirkung wie 5 bis 6 : 1 sich angegeben findet, und der Sprengstofftechniker taxiert nach seinen Erfahrungen die Wirkung des Knallquecksilbers ganz anders, weit bedeutender, als sie sich aus obiger Zusammenstellung ergibt. Es fehlt also etwas bei der Charakterisierung der Sprengstoffe gemäss den Daten der Tabelle. Die Ursache dieses Mangels liegt im übrigen nahe.

Das Produkt der Energie und des spezifischen Volumens besagt nichts über die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Explosionsprozess vollzieht. Der zeitliche Verlauf ist aber für die tatsächliche Wirkung naturgemäss von grösster Bedeutung. Der Gasdruck ist im grossen Ganzen proportional den absoluten Temperaturen der Gase. Es ist einleuchtend, dass bei langsamem Verlauf der Reaktion die Temperatur infolge der Wärmeverluste niedriger bleibt, also die Spannkraft der Gase geringer wird. Bei raschem Verlauf der Explosion treten grössere Anfangsdrucke auf als bei langsamerer Auslösung.

Solange man es nur mit dem Schwarzpulver und den für die Auslösung seiner Explosionskraft früher allein üblichen einfachen Zündungsmethoden zu tun hatte, trat diese Tatsache nicht so sehr in den Vordergrund.

Die Unterschiede der Explosionsgeschwindigkeit aber, welche für Verbindungen, wie Nitrocellulose, Nitroglycerin u. a., unter verschiedenen Bedingungen beobachtet wurden, zeigten sofort die Bedeutung eines eingehenden Studiums des zeitlichen Zersetzungsverlaufes.

Die Geschwindigkeit des Zerfalles eines Explosivstoffes kann eine sehr wechselnde sein. Sie lässt sich bei den verschiedenen Sprengstoffen mehr oder weniger leicht abändern. Nitrocellulose der gleichen chemischen Zusammensetzung kann je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und je nach dem zur Zündung verwendeten Initialimpulse mit einer Geschwindigkeit von etwa 40 m bis zu 6000 m und mehr in der Sekunde verbrennen. Diese verschiedenen Zersetzungsarten finden ihre Auswertung in den verschiedenen Zweigen der Spreng- und Schiesstechnik.

Der gewaltigste Fortschritt auf dem Gebiete der Sprengstoffindustrie in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts knüpft sich gerade an die Tatsache, dass wir gelernt haben, die Energie der Sprengstoffe innerhalb weiter Grenzen mit je nach der Aufgabe geregelter Geschwindigkeit auszulösen. Man erreicht dies durch die Wahl der Zündung oder geeignete physikalische Vorbehandlung der Sprengsubstanz; Hilfsmittel sind die Initialzündungen, z. B. die von Noble eingeführte Knallquecksilber-Kapsel, oder geeignete Dichtung des Sprengstoffes, wie Gelatinierung u. s. w.

Mit der Frage der Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Auslösung explosiver Vorgänge beeinflussen, wie Temperatur, Druck, Katalysatoren, haben sich zahlreiche Forscher beschäftigt. Ich bin hier nicht in der Lage, auf diese Arbeiten [1]) einzugehen, wenn sie auch vielfach, wie unter anderem die Versuche über die spezifische katalytische Beeinflussung der Entzündung von Grubengasgemischen durch verschiedene heisse Drähte, wie Kupfer, Eisen, Platin u. s. w., sehr zu einer weiteren Verfolgung ihrer praktischen Bedeutung anregen [2]).

---

1) Bezüglich des Einflusses der Temperatur vergl. van't Hoff, Etudes de dynamique **1884**, 32; Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 137 (1896). Bezüglich des Einflusses des Druckes vergl. Berthelot und Vieille, Compt. rend. **123**, 523 (1896); **124**, 1000 (1897). Berthelot und Le Chatelier, Compt. rend. **129**, 427 (1899); **130**, 1755 (1900). Mallard und Le Chatelier, Ann. d. min. IV, **8**, 379; Dixon, Phil. Trans. **184**, 97 (1893). Bezüglich katalytischer Einflüsse vergl. Victor Meyer und seine Mitarbeiter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25** ff.; Lieb. Ann. **264** u. **269**. Dixon, Chem. News **46**, 151 (1882); Phil. Trans. **175**, 640 (1884); **184**, 111 (1893). Baker, Phil. Trans. **197**, 581 (1888); Proc. Chem. Soc. **18**, 40 (1902).

2) Haslacher, Hauptber. d. preuss. Schlagwetter-Komm. 1887; vergl. auch Le Chatelier, Le grison, S. 47 ff.

Auch an die Anfänge exakterer Messungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in gasförmigen und festen Körpern, die bekannten Arbeiten von Piobert[1]), Bunsen[2]) kann ich hier nur erinnern. Erwähnen muss ich die Arbeiten von Berthelot[3]) einerseits und von A. von Oettingen[4]) im Verein mit A. von Gernet anderseits, welche die Abhängigkeit der Explosionsgeschwindigkeit von der Stärke des Initialimpulses nachwiesen durch Versuche der Zündung von Knallgas mit wechselnd starken elektrischen Funken, wobei sich die Verbrennungsgeschwindigkeit nach der Stärke des Funkens steigern liess, von wenigen Metern bis auf annähernd 3000 m. Anscheinend konstante Zahlen wurden erst unter Anwendung von Knallquecksilber erhalten. Bezüglich anderer Umstände, welche die Geschwindigkeit der Explosion beeinflussen, wie Temperatur, Druck, sei auf Berthelot, Dixon und die Versuche der französischen Schlagwetterkommission hingewiesen.

Für den Fortschritt der Sprengtechnik sind vor allem wichtig von den hierher gehörigen Untersuchungen diejenigen von Vieille[5]) über die Verbrennungsgeschwindigkeit von Pulvern unter wechselnden Drucken, welche 1884 begonnen und 1893 veröffentlicht wurden. Er brachte, unter Benutzung einer von Noble bekannt gegebenen Stauchprobe, das Pulver in einer Stahlbombe zur Entzündung, derart, dass der Gasdruck auf einen Stahlstempel wirkte, durch welchen ein Kupfercylinder gestaucht wurde, indem gleichzeitig der Stauchstempel mittels eines Griffels seine Bewegung auf einen rotierenden Cylinder übertrug.

Diese Arbeiten sind nicht nur von hohem, theoretischem Interesse wegen der Aufschlüsse, welche sie über die Verbrennungsweise des Pulvers lieferten, sie haben auch den grossen Erfolg gehabt, dass sie zu der Konstruktion des gelatinierten, rauchschwachen Pulvers führten, insofern, als von Vieille erkannt wurde, dass diese gelatinierten Nitrocellulosekörper bei hohen Drucken viel gleichmässiger verbrannten, als das Schwarzpulver. Im Gegensatz zu allen aus pulverförmigen Materialien nur durch Druck gedichteten Pulvermassen, verbrennen sie auch bei hohen Explosionsdrucken nach parallelen, konzentrischen Schichten mit einer den linearen Dimensionen proportionalen Geschwindigkeit, sind also auch bei solchen Drucken in ihrer Verbrennungsgeschwindigkeit durch geeignete Wahl der Oberflächengrösse der Pulverelemente regulierbar und erlauben somit eine erheblich gesteigerte Auswertung der Energie für die jeweiligen ballistischen Aufgaben.

Zweifel bestanden darüber, ob auch bei detonationsartigen Zersetzungen der obere Grenzwert der Geschwindigkeit der Explosion durch den Druck beeinflusst wird.

Neuere Versuche von Dixon[1]) mit Knallgas und von Berthelot und Le Chatelier[2]) mit Acetylen durchgeführt, zum Teil unter Registrierung des Vorganges auf photographischem Wege, lassen über die Tatsache, dass auch unter diesen Bedingungen die Geschwindigkeit mit dem Druck wächst (bei Steigerung von 5 auf 30 Atm. ging die Geschwindigkeit von 1000 auf 1600 m) keinen Zweifel.

Auch bei flüssigen und festen Körpern hat sich gezeigt, dass Temperatur, Druck, Ladedichte, Durchmesser der Einschlussrohre die Geschwindigkeit beeinflussen. Hier ist wieder auf die Arbeiten von Berthelot, die er mit Vieille[3]) ausgeführt hat, ferner auf die von Abel[4]) hinzuweisen. Die explosiven Substanzen wurden in Röhren gefüllt oder in Form langer Schnüre gefertigt. Die Entzündung geschah mit einer kleinen Knallquecksilberpatrone, die ihrerseits elektrisch gezündet wurde. Die fortschreitende Explosionswelle zerriss in bestimmtem Abstand voneinander eingespannte Drähte und bewirkte so eine Stromunterbrechung. Die Zeitdauer wurde mit Hilfe eines Le Boulengé-Flugzeitmessers oder anderen geeigneten Zeitmessapparaten ermittelt.

Die Arbeitsleistung der Sprengstoffe beruht auf dem jeweilig bei der Explosion resultierenden Gasdruck. Wir haben gesehen, dass die bisher erörterten Faktoren, von welchen der Gasdruck abhängig ist, variabel sind mit den Bedingungen, unter welchen die Sprengkraft ausgewertet wird. Die Explosionsgeschwindigkeit hat sich als abhängig von der Art der Initiierung und dem Druck, resp. der Ladedichte erwiesen. Aber auch die in Kalorien gemessene Energie und das spezifische Volumen sind nicht immer konstant, sondern ebenfalls abhängig von der Ladedichte, z. B. bei zur völligen Umsetzung ungenügender Initialzündung oder auch bei vollständiger Detonation, wenn man es mit Sprengstoffen zu tun hat, welche zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser nicht genügend Sauerstoff enthalten. Es sind die Untersuchungen

---

1) Traité d'artillerie. 1839.
2) Gasometr. Method. 1877.
3) Sur la force des matières explosives. 1883.
4) Wied. Ann. **33**, 586 (1888).
5) Mém. des Poud. et Salp. **4**, 256. Vergl. auch note publié p. ordre du ministre de la guerre sur les nouvelles poudres de guerre, Mém. des Poud. et Salp. **3** (1890).

---

1) Phil. Trans. **184**, 97 (1893).
2) Compt. rend. **129**, 427 (1899); **130**, 1755 (1900).
3) Mém. des Poud. et Salp. **4**, 7 (1891); vergl. auch Ann. Chim. Phys. [6] **6**, 555 (1885); **23**, 485 (1891).
4) Phil. Trans. **156**, 269; **157**, 181.

von Noble und Abel[1]) und von Sarrau und Vieille[2]), welche zeigen, wie bei solchen Sprengstoffen mit wachsender Ladedichte der Gehalt an Kohlensäure und Wasserstoff abnimmt; z. B. hat Noble gezeigt, dass bei einem Wechsel des Druckes, unter welchem sich die Explosionsgase von Nitrocellulose bilden von 230 auf 7600 Atm., der Kohlensäuregehalt von 26 bis 36 % stieg, unter gleichzeitig steigendem Methangehalt 0,1 : 2 %. Aehnliche Untersuchungen sind neuerdings an verschiedenen Stellen durchgeführt worden.

Alle diese Einflüsse kommen gleichzeitig in dem Explosionsdrucke zur Geltung. Es liegt also nahe, diese Grösse, welche die bisher erörterten veränderlichen Faktoren sämtlich enthält, zur Messung der Arbeitsfähigkeit eines Sprengstoffes auszuwerten.

Denkt man sich zunächst den explosiven Zerfall eines Sprengstoffes derart, dass die Zersetzung sich schon vollständig vollzieht, bevor die Expansion der gebildeten Gase beginnt, so ist klar, dass in diesem Stadium ausserordentlich hohe Drucke erzeugt werden, wenigstens wenn man es mit Sprengstoffen von grosser Dichte, also mit festen oder flüssigen Massen zu tun hat. In dem Falle, wo der Rauminhalt des unzersetzten Sprengstoffes nicht grösser ist als das Volumen, welches die nicht mehr kompressiblen Moleküle der Explosionsprodukte einnehmen[3]), müsste der Druck der Theorie nach unendlich werden.

Eine solche Erwägung macht die so wertvolle Initialwirkung solcher Sprengstoffe, wie des Knallquecksilbers, verständlich, für welche tatsächlich das Covolum grösser ist als das Volumen des unzersetzten Salzes.

Zur Messung der derartigen Zustandsänderungen entsprechenden Drucke sind wir nicht in der Lage. Was wir messen können, sind die Maximaldrucke, welche erzeugt werden während der Expansion der Gase, welche auf die Wandung der Gefässe, in welchen wir die Sprengstoffe zur Explosion gebracht haben, in der Regel erst nach verhältnismässig weit fortgeschrittener Expansion wirken[4]).

Solche Messungen sind in umfangreicher Weise durchgeführt worden. Sie waren erforderlich in erster Linie im Hinblick auf die Bedeutung, welche die genaue Kenntnis der beim Schuss auftretenden Drucke in Gewehren und Kanonen hat. Sie sind aber auch anderweit von höchster Bedeutung, z. B. zur Ermittelung der spezifischen Wärmen der Gase bei hohen Temperaturen, für Fragen des chemischen Dissociationsgleichgewichts der Gase und auch ganz allgemein für die Beurteilung der Sprengwirkung von Sprengstoffen.

Hier kann ich nur, soweit es sich um die Messung des Explosionsdruckes von gasförmigen Sprengstoffen handelt, erinnern an die bekannten Versuche von Bunsen[1]), der den Maximaldruck durch Bestimmung des Gewichtes gemessen hat, das genügte, um dem Explosionsdruck der in einem Rohre entzündeten Gase das Gleichgewicht zu halten; an die von Mallard und Le Chatelier[2]) im Auftrage der französischen Schlagwetterkommission durchgeführten Arbeiten, welche zur Registrierung des Druckes ein Bourdonsches Federmanometer benutzten, das gleichzeitig mit der Aufzeichnung der Schwingungen einer Stimmgabel zur Festlegung des zeitlichen Verlaufes, den Gang der Zusammendrückung auf einer rotierenden Trommel aufschrieb.

Vieille[3]) maass den Druck durch Ermittelung der Bewegung eines Kolbens von bekannter Masse und bekanntem Querschnitt, der an dem Explosionsgefäss angebracht war. Nach diesem Verfahren sind dann von ihm in Gemeinschaft mit Berthelot[4]) umfangreiche Messungen an gasförmigen Sprengstoffen durchgeführt worden und die Beziehungen zwischen Explosionsdruck und spezifischer Wärme der Gase und der Dichte bei Temperaturen bis zu 4000° studiert worden.

Auf die Kritik, die diese Versuche durch Lean und Boné[5]) erfahren haben und auf die Arbeiten anderer Forscher zur Vervollkommnung der Messverfahren kann ich hier nur hinweisen.

Besonders hervorzuheben aber sind hier wegen der allgemeinen Aufnahme, welche ihre Methode in der Praxis gefunden hat, die Untersuchungen von Noble und Abel[6]).

Zur Messung des Explosionsdruckes von Sprengstoffen in geschlossenem Raum hat im Jahre 1857 Rodmann einen Apparat angegeben, bei welchem die Länge der Kerbe gemessen wird, welche ein stumpfwinkliger Meissel, auf den die Pulvergase drücken, in eine Kupferplatte unter dem Einfluss des Druckstempels einritzt.

---

1) Phil. Trans. **165**, 12 (1875); **171**, 203 (1880); vergl. auch Mitteil. über Gegenst. d. Art.- u. Geniewes. **8**, 333 (1877); Proc. Royal Soc. **56**, 205 (1894); **65**, 329 (1900).

2) Mém. des Poud. et Salp. **2**, 126, 337 (1884 89).

3) Anm.: Eine Grösse, welche, soweit mir bekannt ist, zuerst von Clausius als Covolum bezeichnet und in seinen Berechnungen verwertet und von Sarrau in die Theorie der Sprengstoffe eingeführt wurde, und zu etwa einem Tausendstel des spezifischen Volumens ermittelt worden ist.

4) Vergl. Handb. d. angew. physik. Chemie in Einzeldarstellungen d. Explosivstoffe von Dr. Brunswig, herausgegeb. von C. Bredig. 1906.

---

1) l. c.

2) Ann. d. min. (VIII) **4**, 379.

3) Compt. rend. **95**, 1280 (1882).

4) Compt. rend. **98**, 545, 601, 705 (1884).

5) Chem. News **66**, 101 (1892).

6) Phil. Trans. **165**, 12 (1895); **171**, 203 (1880). Mitteil. über Gegenst. d. Art.- u. Geniewes. **8**, 333 (1877).

Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens hat Noble anfangs der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts durch seinen Stauchapparat geschaffen. Hier wird der Druck durch den Grad der Zusammenpressung eines Kupfercylinders von bestimmtem Querschnitt ermittelt, welcher sich zwischen einem festen Widerlager und dem durch die Pulvergase bewegten Druckstempel befindet.

Mit Hilfe dieses für die Schiess- und Sprengtechnik noch heute ganz unentbehrlichen Apparates haben nun Noble und Abel für Schwarzpulver und dann später für eine grosse Reihe anderer Explosivkörper die Beziehungen zwischen Ladedichte und dem in der Explosionsbombe auftretenden Maximaldruck bestimmt.

Sie haben die Gleichung $P = \frac{f\Delta}{1 - \alpha}$ aufgestellt, in welcher P den Maximaldruck, Δ die Ladedichte, f und α Konstanten bedingen, die sich leicht durch mehrere Versuche bei verschiedenen Ladedichten feststellen lassen. Die Werte f und α werden auch häufig als die Abelschen Konstanten bezeichnet, weil Abel diese für den Maximaldruck der Explosionsprodukte gültigen Konstanten zuerst als charakteristische Merkmale für das explosible System einführte. α bedeutet das Grenzvolum bis zu welchem überhaupt eine Zusammendrückung der Explosionsgase möglich ist, das, wie schon erwähnt, auch als Covolum bezeichnet wird, also das Volumen, das in den Gasen innerhalb des Rezipienten nicht mehr zur Verfügung steht, f den Druck, welchen die Explosionsgase komprimiert auf die Ladedichte 1 bei der Explosionstemperatur ausüben würden.

Den Druck P für die Ladedichte 1 hat Berthelot als den spezifischen Druck eines Sprengstoffs bezeichnet. Allgemein wird diese Grösse heute als das geeignetste Maass für die Kraftleistung eines Sprengstoffs angesehen.

Zahlreiche Versuche verschiedener Forscher wie Berthelot und Vieille, Sarrau[1]), Macnab und Ristori[2]) und andere haben die Werte P für eine grosse Anzahl von Sprengstoffen ermittelt. In der Tabelle 2 sind die für verschiedene Ladedichten ermittelten Drucke nach Sarraus Berechnungen zusammengestellt.

Die Tabelle gibt ein anschauliches Bild über die Aenderung der Explosionsdrucke mit der Ladedichte für einige wichtige Sprengstoffe.

Von dem Apparat für Messung der Geschwindigkeit der Drucksteigerung in Feuerwaffen, den Vieille verwendete, war schon die Rede. Er besteht in einem Nobleschen Stauchapparat, dessen Stempel einen Stift trägt, so dass die Bewegung während der Pressung des Kupfer-

1) Mém. des Poud. et Salp. 1882 u. 1884.
2) Proc. Royal Soc. **56**, 8 (1894).

Tabelle 2.

Explosionsdrucke bei wechselnder Ladedichte.

Ladedichten	Druck in Kilogramm pro Quadratcentimeter.						
	Schwarzpulver	Schiesswollpulver[1])	Schiesswolle	Nitroglycerin	Pikrinsäure	Ammonnitrat	Knallquecksilber
0,1	336	858	1 061	1 098	983	542	468
0,2	708	2026	2 343	2 351	2 174	1 217	966
0,3	1 123	3275	3 921	3 847	3 650	2 077	1 501
0,4	1 587		5 912	5 640	5 523	3 211	2 072
0,5	2 112		8 502	7 829	7 982	4 779	2 686
0,6	2 708		12 000	10 560	11 350	7 082	3 347
0,7	3 393		17 020	14 060	16 240	10 800	4 062
0,8	4 201		24 810	21 520	24 030	17 870	4 952
0,9	5 126		38 500	25 270	38 310	36 250	5 683
1,0	6 236		—	35 010	—	∞	6 602
1,2	9 255		∞	—	∞		8 726
1,4	14 130			∞			11 320
1,6	29 340						14 560
1,8	—						18 790
2,0	∞						24 350
2,4							43 970
3,2							∞

cylinders auf eine Registriertrommel sich aufzeichnet. Eine analoge Vorrichtung hat Bichel[2]) benutzt. Eine starke 80 cm lange cylindrische Stahlbombe von 50 cm Durchmesser mit 15 Liter Inhalt wird mit etwa 100 g Sprengstoff beschickt. Nach Auspumpen der Luft wird elektrisch gezündet. Die Druckmessung geschieht mit einem Federdruckmesser, dessen Zusammenpressung durch einen Schreibstift auf eine rotierende Trommel aufgezeichnet wird. Die verhältnismässig geringe Ladedichte, welche aus Sicherheitsrücksichten hier innegehalten werden muss, setzt der Auswertung der Resultate engere Grenzen.

Hier ist schliesslich noch die wichtige Methode der Messung der Geschwindigkeit der Drucksteigerung mit Hilfe des Rücklaufmessers zu nennen, welche zuerst, wie schon erwähnt, 1875 von Sebert[3]) benutzt wurde.

Vorstehend habe ich versucht zu zeigen, wie sich an der Hand theoretischer Erwägungen die Methoden der Prüfung von Sprengstoffen entwickelt haben. Es erübrigt noch, einen Blick auf die Sachlage zu werfen, wie sich die Prüfung in der Praxis gestaltet hat.

Hier haben wir zwei Richtungen der Sprengstoffverwertung zu unterscheiden.

Soweit es sich um die so umfangreiche Auswertung der Sprengstoffe als Treibmittel handelt, finden wir eine weitgehende Uebereinstimmung der gebräuchlichen Betriebsprüfungen mit den

1) Eigene Versuche.
2) Glückauf, Berg- und Hüttenmänn. Zeitschr. **50**, 669 (1902).
3) Notices sur les nouveaux appareils ballistiques employés par le service de l'artillerie de la marine par H. Sebert, Paris L. Baudoin & Co. 1881; auch Heydenreich, Lehre vom Schuss **1**, 24 (1898).

bei dem wissenschaftlichen Studium der Frage brauchbar befundenen Methoden.

In der Schiesstechnik ist ganz allgemein der Noblesche Gasdruckmesser zur Bestimmung der Pulvergasdrucke im Gebrauch.

In dem Gewehrlauf befindet sich eine Bohrung, in welche der Noblesche Apparat eingesetzt ist. Die sorgfältig gefertigten Kupfercylinder werden mit empirisch ermittelten Stauchtabellen, aus welchen der der jeweiligen Stauchung entsprechende Druck entnommen werden kann, den Prüfungsstellen geliefert. Für den Schuss aus Kanonen, deren Wandungen aus ökonomischen Rücksichten nicht angebohrt werden, wird der Stauchapparat in das Rohr hineingegeben, wozu die sogen. Kruppschen Messeier dienen.

Die Geschwindigkeiten der Geschosse werden in ähnlicher Weise gemessen, wie es für die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswellen erörtert wurde. Das Geschoss zerreisst zunächst kurz vor der Mündung, dann in der Entfernung von 25, 50, 75 oder 100 m einen Kupferdraht, wodurch jedesmal ein elektrischer Stromkreis unterbrochen wird. Die Zeit zwischen beiden Unterbrechungen wird mit Hilfe des Flugzeitmessers von Le Boulengé gemessen. Oder es findet, wie bei dem Apparat von Schmidt eine Federauslösung statt, die durch Oeffnung des zweiten Stromkreises arretiert wird. Vielfach werden zur Messung auch die sogen. Luftstossanzeiger verwandt, bei welchen die Stromunterbrechung durch den Druck der Kielwelle des Geschosses in der Luft, die eine Klappe hebt, sich vollzieht. Solche Apparate sind in Frankreich und von Professor Wolff vom Königl. Militär-Versuchsamt konstruiert worden und werden wegen der Einfachheit des Messverfahrens vielfach verwendet. Zur Messung der Geschossbewegung im Lauf, also der Druckentwicklung im Rohr, ist eins der wertvollsten Hilfsmittel noch immer die Sebertsche Rücklaufmessereinrichtung.

In der ballistischen Praxis finden wir also im wesentlichen die vorgenannten Methoden wieder. Wenn wir aber die Hilfsmittel überblicken, welche die eigentliche Sprengstofftechnik zur Prüfung verwendet, so finden wir, dass die gebräuchlichsten Prüfungen den beschriebenen exakteren Messmethoden in der Regel nicht entsprechen.

Eine Erklärung kann nicht darin gefunden werden, dass hier die Mittel oder Kräfte oder Kenntnisse für Ausführungen solcher Prüfungen nicht vorhanden wären, denn diese Industrie verfügt über reich ausgestattete Laboratorien und eine grosse Anzahl chemisch durchgebildeter Hilfskräfte. Die Tatsache dürfte vielmehr darauf zurückzuführen sein, dass die Kenntnis der einzelnen für die mögliche Kraftleistung der Sprengstoffe ausschlaggebenden Faktoren für die Frage der Verwendbarkeit der Sprengstoffe für die Sprengarbeit in Bergwerken, Wegebau u. s. w. nicht von der maassgebenden Bedeutung ist, wie für die der ballistischen Verwertung.

Dies ist in erster Linie deshalb der Fall, weil die genauen Kenntnisse der Druckverhältnisse, unter welchen der Sprengstoff praktisch ausgewertet wird, in der Regel fehlen. Für die Frage der Arbeitsleistung eines Sprengstoffs bei der Sprengarbeit hat aber die genaue Ermittlung seiner Explosionsgeschwindigkeit, des spezifischen Volums der Explosionsgase u. s. w., so lange eine untergeordnete Bedeutung, als die Druckverhältnisse, unter welchen die Arbeit geleistet wird, nicht in Rechnung gezogen werden können. Auch der Preis der im günstigsten Auslösungsfall möglichen Arbeit eines Sprengstoffs ist dann für die Praxis von geringerer Bedeutung, wenn, wie es in den meisten Fällen statthat, der Anteil der möglichen Kraftleistung der tatsächlich zur Auswertung kommt, ganz ausserordentlich von nicht in Rechnung zu stellenden Umständen abhängt. Man hat berechnet, dass im Durchschnitt bei Gesteinsprengungen dieser Anteil erheblich unter einem Fünftel der Arbeitsfähigkeit der Sprengstoffe bleibt. Bei Schusswaffen erreicht die Auswertung günstigstenfalls etwas über ein Drittel nach Heydenreich, Lehre vom Schuss, etwa 35 %.

Dazu kommt, dass hier viel weniger, als bei der ballistischen Verwertung, der Betrag des Gewichts der Ladung in Betracht kommt. Wichtig sind Faktoren, wie das spezifische Gewicht, im Hinblick auf die Kosten des Bohrlochs, die chemische Natur der Explosionsgase, im Hinblick auf die Schlagwettergefahr und Vergiftungsgefahr. Dann spielt eine grosse Rolle die Empfindlichkeit, von der die Handhabungssicherheit abhängt. Die Anwendung von Sprengstoffen, bei welchen schon auf geringen Anstoss hin die Sprengkraft ausgelöst wird, verbietet sich wegen der zu grossen Gefahr bei Transport und Gebrauch. Die Plastizität, die Gefrierbarkeit, vor allem der Preis sind Dinge, welche hier viel mehr ausschlaggebend sind, als in der Schiesstechnik, gegenüber geringen Aenderungen im Arbeitswert.

Damit also mag es grossenteils zusammenhängen, dass bis jetzt in der Sprengtechnik die gebräuchlichen Prüfungsmethoden einen mehr empirischen, weniger exakten Charakter haben, indem man entweder die Verwendbarkeit an Ort und Stelle unter den Verbrauchsbedingungen prüft oder solcher Verwendungsart möglichst angepasste Versuchsapparate wählt.

Von solchen Apparaten wäre als wichtigster zu nennen der Trauzlsche Bleiklotz, ein Probierapparat, welchen im Anschluss an Versuche von Beckerhinn[1]) Trauzl in der Sprengstofftechnik

1) Mitteil. d. Gegenst. d. Art. und Geniewes. **8**, 71.

eingeführt hat. In einem Bleiklotz von bestimmten Abmessungen befindet sich ein cylindrischer Hohlraum von gleichfalls vorgeschriebenen Maassen, in welchem der Sprengstoff mit einer Sprengkapsel unter vorgeschriebenem Besatz zur Detonation gebracht wird. Der hierbei entstandene Hohlraum wird mit Wasser ausgemessen. In nachstehender Tabelle finden sich nach dieser Methode ermittelte Werte für eine Reihe von Sprengstoffen.

Tabelle 3.

Bezeichnung des Sprengstoffes	Ausbauchung in Kubikcentimetern Brutto
Nitroglycerin	563
Schiesswolle (gepresst, $N = 13{,}18\,\%$)	420
Pikrinsäure	365
Donarit	385
Sprenggelatine	590
Knallquecksilber	213
Schiesswollpulver	185
Würfelpulver	368
Schwarzpulver (Hirschmarke 4)	112

Das Verfahren kann natürlich nur vergleichbare Resultate geben, wenn überall genau gleichmässig gearbeitet wird. Worauf man zu achten für notwendig befindet, ergibt sich aus den in der Anlage 1 verzeichneten, auf dem Fünften internationalen Kongress für angewandte Chemie vereinbarten Ausführungsbestimmungen.

Für die langsamer detonierenden Sprengstoffe, die dem Schwarzpulver ähneln, soll sich O. Guttmanns[1]) Kraftmesser bewährt haben. Hier erfolgt die Explosion in einem vollständig geschlossenen Raume zwischen zwei Bleicylindern, welche sich durch den Explosionsdruck in konische Ausbohrungen der umgebenden Stahlbombe einpressen. Die Höhe der so entstehenden Stahlkonusse wird gemessen.

Verwendet werden vielfach sogen. Brisanzmesser, Apparate zur Messung der Wirkung von solchen Sprengstoffen, welche bei entsprechender Initiierung freiliegend oder lose verdämmt ihre Sprengkraft in nächster Umgebung in einer nicht schiebenden, sondern mehr zertrümmernden Weise voll zur Wirkung bringen.

Man prüft den Grad der Stauchung gegenüber Kupfer- oder Bleicylindern, welche sich zwischen gehärteten Stahlstempeln befinden, auf deren oberer Fläche die Sprengpatrone freiliegt, oder man untersucht die Durchschlagskraft gegenüber Metallplatten. Diese letztere Methode wird auch besonders zur Prüfung der Brauchbarkeit von Sprengsätzen in Sprengkapseln, also Initialkörpern benutzt, entsprechend dem in Anlage 1, Fig. 206 wiedergegebenen kleinen Apparate.

Neuerdings sind auch in technischen Betrieben Messungen der Detonationsgeschwindigkeit von Sprengstoffen in Gebrauch[1]), um durch sie einen Anhaltspunkt für die Brisanz der Sprengstoffe zu erhalten. Die Beziehungen der Detonationsgeschwindigkeit zu der brisanten Wirkung eines Sprengstoffes sind, wie vorher erwähnt, sehr nahe, wenn auch letztere nicht allein von dieser Grösse bedingt ist. Die Messung geschieht auch hier in der Regel in der Weise, dass man die Sprengstoffe in Röhren füllt oder in langen Patronenschnüren fest aneinander reibt, in welchen zunächst am Anfang des Systems, aber genügend weit von der Sprengkapsel entfernt, dann weiter in bestimmtem Abstand, Stromkreise schliessende Drähte eingelegt sind. Diese werden durch die Explosion zerrissen und die Zeitdifferenz durch den Apparat Le Boulengé oder den Siemensschen Funkenchronographen gemessen. Man bekommt mit diesen Apparaten schon bei Verwendung einer Sprengstoffpatrone von wenigen Metern Länge brauchbare Messungen. Die Bedingungen, durch welche hierbei die Resultate beeinflusst werden, sind indes noch nicht genügend geklärt, sie bedürfen noch systematischer Prüfung, wenn auch schon jetzt in vielen Fällen wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Sprengwirkung erhalten werden können.

Für die Beurteilung des relativen Wertes von Sprengstoffen bezüglich solcher Brisanzwirkungen dienen dann weiter die rein empirischen Prüfungen von Sprengpatronen gegen Eisenbahnschienen oder Holzbalken, Ermittlung der Art der Zerlegung von Granaten bei der Sprengung und ähnliches.

Vielfach ist ferner noch im Gebrauch das ballistische Pendel. Die Prüfung mit diesem Apparat ähnelt der alten Wurfprobe. Ein Mörser, der pendelnd aufgehängt ist, derart, dass durch ein aus ihm abgefeuertes Geschoss, entsprechend der Triebkraft des Sprengstoffs, ein Pendelausschlag erfolgt, der an einem Gradbogen gemessen wird. Diese Prüfung setzt, um vergleichbare Zahlen zu liefern, voraus, dass der Sprengstoff sich so rasch zersetzt, dass seine Auflösung in Gas erfolgt ist, bevor das Geschoss den Mörser verlässt. Zuweilen verfährt man auch so, dass man aus einer Kanone in einen pendelnd aufgehängten Mörser schiesst und den Ausschlag an einem geeigneten Maassstabe misst.

Ich habe mich hier, meine Herren, sehr kurz fassen müssen und nur das Wesentlichste aufnehmen können, was die gebräuchlichen Prüfungsmethoden der Sprengstoffe auf die Sprengkraft anlangt. Zusammenfassend wäre zu sagen, dass nach den genannten Methoden eine Beurteilung der Brauchbarkeit der Sprengstoffe für die je-

1) Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe, 1895, 628.

1) Vergl. Bichel, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **50**, 669 (1902); Glückauf **40**, 1040 (1904).

weilig in Betracht kommenden Zwecke wohl ausreichend möglich ist, nur ist es notwendig, sich nicht nur auf die Anwendung einer einzigen

Fig. 203.

Fig. 204.

derselben zu beschränken, sondern das Urteil auf den Ausfall der Gesamtheit der Prüfungsmittel zu stützen.

Auf die Erörterung des interessanten Gebietes der Prüfung der Sprengstoffe auf Empfindlichkeit, auf chemische Haltbarkeit, auf Schlagwettersicherheit muss ich diesmal verzichten. Selbst ein kurzer Ueberblick über diese Probleme würde weit mehr Zeit in Anspruch nehmen, als ich heute, zumal im Hinblick auf das reiche Programm, das noch vorliegt, in Anspruch nehmen darf.

Anlage 1.

Normalien zur Herstellung von Bleicylindern und deren Anwendung zu einer vergleichsweisen Messung der Wirkung von Sprengstoffen

(gemäss der auf dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903, getroffenen Vereinbarung).

A) Abmessung des Apparates.

Der Apparat besteht aus einem Bleicylinder (Fig. 203) von 200 mm Höhe und 200 mm Durchmesser. In der Achse des Cylinders befindet sich eine 125 mm tiefe und 25 mm weite Ausbohrung, welche zur Aufnahme des Sprengstoffes bestimmt ist.

Fig. 205.

Das für die Cylinder verwendete Blei soll möglichst reines raffiniertes Weichblei sein, und die für eine Versuchsreihe bestimmten Cylinder sollen ein und derselben Schmelze entstammen.

Eine Skizze einer zweckmässigen Form zum Giessen der Bleicylinder ist in Fig. 204 gegeben.

Zur Erwärmung des Giessstutzens ist ein glühend gemachter Ring um den Stutzen zu legen.

B) Beschreibung des Verfahrens.

Zu den Versuchen sind Bleicylinder zu verwenden, welche nach dem Gusse genügend lange gestanden haben, um eine gleichmässige Temperatur von 15 bis 20° C, durchweg mit Sicherheit zu erhalten.

Eine Menge von 10 g des zu prüfenden Sprengstoffes wird abgewogen und in Zinnfolie von 80 bis 100 g/qm nach obenstehenden Abmessungen (Fig. 205) zu einer Patrone von 25 mm Durchmesser geformt.

Als Initialzündung wird in die Mitte des Sprengstoffs eine Sprengkapsel mit 2 g Ladung mit ausschliesslich elektrischer Zündung eingesetzt.

Die Patrone wird in das Bohrloch mit Hilfe eines Holzstäbchens bis auf den Grund des Bohrlochs hinuntergeführt und sanft angedrückt,

während die Zünddrähte in der Mitte des Bohrlochs gehalten werden.

Zum Besatz dient scharf getrockneter Quarzsand, welcher durch ein Sieb von 0,35 mm Drahtstärke und 144 Maschen pro Quadratcentimeter durchläuft. Diesen Sand lässt man gleichmässig einlaufen, bis der Hohlraum vollständig gefüllt ist, und streicht den etwaigen Sandüberschuss von der Oberfläche ab.

Fig. 206.
Apparat zur Prüfung von Sprengkapseln.

Der so fertig vorbereitete Schuss wird elektrisch abgetan.

Nach dem Abfeuern des Schusses wird der Bleiblock umgestülpt und mit einer Bürste etwaige Rückstände entfernt.

Die danach bis zur vollkommenen Füllung von dem gebildeten Hohlraum aufgenommene Anzahl Kubikcentimeter Wasser nach Abzug der Ausbohrung des Cylinders ergeben das Maass für die Wirkung des Sprengstoffes.

C) Bewertung der Messung.

1. Bleicylindermessungen können nur Anspruch auf zuverlässige Vergleichsresultate machen, wenn sie für ein- und dieselbe Art von brisanten Sprengstoffen angewendet werden. Bei grösseren Unterschieden in der Geschwindigkeit der Druckwirkung verschiedener Sprengstoffe ist ein Vergleich der Ergebnisse nicht mehr zulässig.
2. Angaben über die Wirkung von Sprengstoffen sind stets aus mindestens drei Versuchsergebnissen zu entnehmen.
3. Die Zuverlässigkeit der Messung wird wesentlich beeinflusst:
    a) durch die Gleichmässigkeit der Temperatur des Bleis zur Zeit der Messung. Als solche wird 15 bis 20° C. normal angeschrieben,
    b) von der Gleichmässigkeit des Besatzmaterials,
    c) von der Gleichmässigkeit der Messung.

Die nach dieser Methode ermittelten Werte decken sich auch nicht immer mit den bei Ge steinsprengungen erzielten Resultaten. Die Ausbauchungszahlen geben einen brauchbaren Anhalt für das Verhältnis der Sprengstoffwirkung nur insoweit, als es sich um eine analoge Auswertung handelt. Rascher detonierende Sprengstoffe werden nach ihr eher zu günstig beurteilt gegenüber langsameren, also z. B. Dynamit gegenüber Schwarzpulver.

Diskussion.

Dr. Goldschmidt-Essen: Darf ich vielleicht eine ganz kurze Parallele einschalten? Es wird vielleicht interessant sein zu erfahren, dass bei sogen. Thermitmischungen, die chemisch und physikalisch ausserordentlich verschiedenartig zusammengesetzt sein können, nicht nur der kalorische Wert, der unschwer zu messen ist, eine Rolle spielt, sondern auch hauptsächlich die Reaktionsgeschwindigkeit. Leider fehlt auch hier bisher eine zuverlässige Methode, die Reaktionsgeschwindigkeit beim Thermit zahlenmässig darzustellen. Es ist Tatsache, dass von Mischungen, die im Kalorimeter dieselben Zahlen geben, die eine sehr gut, z. B. für Schweissung zu verwenden ist, die andere nicht, aus dem einfachen Grunde, weil sie langsamer abbrennt, etwas, was mit den Augen kaum zu sehen ist, wozu immerhin genauere Beobachtungen gehören.

Ich behalte mir vor, eventuell späterhin einmal, wenn es gestattet ist, an Hand von Versuchen Darlegungen zu geben.

Dr. Escales-München: Meine Herren! An den Vortrag des Herrn Geheimrat Will möchte ich nur eine allgemeine Bemerkung anschliessen, auf die Worte Bezug nehmend, die Herr Geheimrat Will zu Anfang seines Vortrages gesprochen hat, nämlich, dass er die physikalischen Chemiker zu eifriger Mitarbeit anregen möchte. Ich glaube, diese Mitarbeit könnte zunächst einmal in der Weise erfolgen, dass Sie eine Sünde wieder gut machen würden, die Sünde, dass man die ausländischen Arbeiten auf dem Gebiete der Explosivstoffe eigentlich im grossen und ganzen nicht kennt.

Namen, die hier genannt worden sind, wie Sarrau, Sébert, Macnab, Noble u. a. sind sehr vielen von Ihnen unbekannt, und zwar weil diese Arbeiten bei uns in deutscher Sprache nicht erschienen sind. Es wäre vielleicht eine dankenswerte Aufgabe der Bunsen-Gesellschaft, diese klassischen Arbeiten in deutscher Sprache herauszugeben.

So viel über die Vergangenheit.

Was die Gegenwart und die Zukunft betrifft, so möchte ich mir erlauben, an Ihre Mitarbeit zu appellieren, an einer neuen Zeitschrift, die mit Unterstützung der maassgebendsten Herren, so des Herrn Geheimrat Will, des Herrn Geheimrat van't Hoff, der Herren aus der Kriegstechnik, wie Generalleutnant z. D. Rohne

und anderer entstanden ist und zu deren Unterstützung durch Mitarbeit ich Sie höflichst einladen möchte.

Geheimrat Kerp-Charlottenburg: Herr Professor Frank hat in Rom berichtet, dass man das Cyanamid jetzt benutzt oder benutzen will, um das Mündungsfeuer herunter zu setzen. Es wäre sehr interessant, zu erfahren, worauf diese Tatsache beruht. Sie kann nicht bloss auf einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, bezw. der Explosionsgeschwindigkeit beruhen, sondern wird vielmehr auf die Entwicklung von Stickstoff zurückzuführen sein, wenn ich die Sache richtig beurteile. Ich würde daher Herrn Geheimrat Will zu Dank verpflichtet sein, wenn er hierüber eine kurze Erklärung geben möchte.

Geheimrat Will-Berlin: Die Hoffnungen, welche man auf die günstige Wirkung eines Zusatzes von Dicyandiamid zu Pulver für Vermeidung von Mündungsfeuer setzt, beruhen wohl in erster Linie auf der dadurch bewirkten Anreicherung der Explosionsgase mit Stickstoff, also einem nicht brennbaren Gase. Ausreichendes Material für eine endgültige Beantwortung der Frage, ob der Zweck dieses Pulverzusatzes wirklich erreicht wird, liegt mir nicht vor. Die Beurteilung ist oft schwierig, weil das Auftreten von Mündungsfeuer ausser von der Natur des Pulvers noch durch so zahlreiche Einflüsse bedingt werden kann, so spielen der Gasdruck im Geschütz, die Windrichtung und manches andere hierbei eine grosse Rolle. Vielleicht hat hat Herr Geheimrat Bergmann auf diesem Gebiet weitergehende Erfahrungen.

Geheimrat Bergmann-Charlottenburg: Mündungsfeuer kommt dadurch zu stande, dass die Explosionsgase des Pulvers, die grosse Mengen brennbarer Gase enthalten, mit sehr hoher Temperatur aus dem Geschützrohr austreten, sich hier mit Luft mischen und entzünden. Es findet also in solchen Fällen vor der Mündung des Geschützrohres eine Verbrennung der Pulvergase unter Feuererscheinung statt, also eine Art Knallgasexplosion.

Nach meinen Erfahrungen hat nun ein Zusatz von Dicyandiamid zum Pulver Herabsetzung der Explosionstemperatur und — bei grösserem Zusatz — Anreicherung der Pulvergase mit nicht brennbaren Gasen (Stickstoff) zur Folge. Durch diese Faktoren, besonders aber durch ersteren, wird die Neigung der Pulvergase, sich beim Austritt aus dem Geschützrohr zu entzünden, verringert. Pulver mit Zusatz von Dicyandiamid geben dementsprechend nicht so oft Mündungsfeuer wie solche ohne diesen Zusatz. Hierzu ist aber zu bemerken, dass Dicyandiamid sich in dieser Beziehung nicht günstiger verhält als andere bereits bekannte Stoffe, die zu dem gleichen Zwecke Verwendung finden.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 15. April 1906, Einspruchsfrist abgelaufen.

Kl. 75c. Marie Kellner, Eglantine Kellner, Eleonore Kellner, Eduard Kellner und Marie Kellner jun. als Erben von Dr. K. Kellner, Wien. Elektrode für elektrolytische Apparate. (Vergl. Z. f. Elektroch. **12**, 104.)

Ungarn.

Ausgelegt am 9. Juni 1906, Einspruchsfrist bis 9. August 1906.

K. 1667. Ganz & Co., Eisengiesserei und Maschinenfabrik, Aktiengesellschaft, Budapest. Stromzuführung für in elektrisch isolierende Röhren angeordnete Elektroden.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Der bekannte Physiker Prof. Dr. Wüllner feiert sein 50jähriges Doktor-Jubiläum.

Berlin (Universität). Dr. P. Köthner habilitierte sich für Chemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 12. Nernst, jetzt: Berlin W. 35, Karlsbad 26a.

„ 692. Mugdan, jetzt: Nürnberg, Paradiesstrasse 9.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 10. August 1906. Nr. 32. (S. 569—616.)

STUDIEN ZUR ELEKTROLYTISCHEN FÄLLUNG DES GOLDES AUS CYANIDLÖSUNGEN.

Von Prof. Dr. *Bernh. Neumann.*

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

Die Cyanidlaugerei findet zur Extraktion des Goldes aus Erzen in der Praxis seit etwa 15 Jahren Verwendung. Die Ausbildung dieser Methode ging hauptsächlich in Transvaal vor sich; jetzt steht diese Methode der Goldgewinnung in allen Goldländern in Anwendung. Die wirtschaftliche Bedeutung dieses Verfahrens ist daraus zu ersehen, dass bereits mehr als ein Drittel der Weltproduktion an Gold mit Hilfe der Cyanidlaugerei gewonnen wird.

Die bei der Cyanidlaugerei entstehenden verdünnten goldhaltigen Lösungen werden nach zwei verschiedenen Methoden entgoldet, entweder durch Fällung mit Zink oder durch Elektrolyse.

Die elektrolytische Zersetzung der goldhaltigen Cyankaliumlösungen wird allgemein in der Weise ausgeführt, dass der Elektrolyt durch mehrere hintereinander geschaltete Bäder fliesst, in denen eine Anzahl dünner Bleiblechstreifen in Parallelschaltung aufgehängt sind, die als Kathoden dienen; ihnen stehen als Anoden Eisenbleche von entsprechender Grösse gegenüber. Die Spannung an den Bädern beträgt 2 bis 3 Volt, die Stromdichte hält man am besten auf rund 0,5 Amp/qm, damit Gold sich festhaftend auf den Kathoden niederschlägt. An den Eisenanoden bildet sich im Laufe der Zeit Berlinerblau und Eisenoxyd, wodurch die Laugen verunreinigt werden. Andreoli machte deshalb den Vorschlag, an Stelle der Eisenanoden Bleisuperoxyd-Elektroden zu verwenden. An diesen würden sich keine schädlichen Produkte bilden, wodurch die Bäder rein blieben. Der Vorschlag ist auf den ersten Augenblick bestechend. Aus der Praxis liegen nur wenige Mitteilungen über den Erfolg beim Arbeiten mit solchen Elektroden vor. Nach einer Angabe sollen sich die Bleisuperoxyd-Elektroden deshalb nicht bewährt haben, weil die Laugen unrein waren. Der eigentliche Grund für die Unbrauchbarkeit der Superoxydelektroden liegt jedoch, wie die nachstehenden Versuche des Verfassers zeigen, wo anders. Für die Versuche wurden Bleielektroden nach der Angabe von Andreoli auf elektrolytischem Wege mit Superoxyd überzogen und gehärtet; es wurden schwache und starke Ueberzüge hergestellt, auch wurden auf andere Weise erzeugte Superoxydplatten benutzt, darunter eine Platte, welche monatelang bei der Elektrolyse von Schwefelsäure als Anode gedient hatte. Bringt man solche Superoxydplatten als Anoden in verdünnte Cyankaliumlösungen, so beobachtet man immer dieselbe Erscheinung: Nach kurzer Zeit treten an einzelnen Stellen weisse Punkte auf, an diesen entstehen bald darauf dicke weisse Nebel, welche in Schlieren zu Boden fallen und das ganze Bad trüben. Diese weisse Substanz ist nichts anderes wie Cyanblei, entstanden durch Einwirkung des Cyans auf das Bleimetall. Alle elektrisch hergestellten Bleisuperoxyd-Ueberzüge sind nämlich porös, die Anionen dringen also bis zu dem unterliegenden Metalle hindurch und greifen dasselbe an. Macht man den Superoxydüberzug sehr dick, so bekommt er sehr leicht Sprünge, durch welche der Elektrolyt eindringt. Dem Verfasser ist es auf keine Weise gelungen, Superoxydelektroden herzustellen, welche den Anforderungen entsprochen hätten. Hieraus erklärt sich wohl auch der Umstand, dass eine allgemeine Einführung der Superoxydanoden bei der Entgoldung von Cyanidlaugen bisher nicht stattgefunden hat.

Im Einklang mit den Versuchen des Verfassers steht eine Beobachtung von Hamilton[1]). Man versuchte in Sonora (Mexiko) der Unzulänglichkeit der Superoxydanoden dadurch abzuhelfen, dass man die dünnen Bleche versteifte, denn es hatte sich herausgestellt, dass die Elektroden, sobald die Oberfläche eine Spur von Zerstörung zeigte, bald ganz unbrauchbar wurden.

Trotz der ausgedehnten Verwendung der elektrolytischen Goldfällung in der Praxis ist über die näheren Verhältnisse bei der Elektrolyse nur wenig Zuverlässiges bekannt. Zu diesen unaufgeklärten Punkten gehört vor allem die Frage nach der erreichbaren Stromausbeute.

Die Angaben hierüber gehen ganz auseinander. Richards[2]) bemerkte in der Diskussion zu einem Vortrage von Walker, dass nach Versuchen in seinem Laboratorium beim Siemens-Halske-Verfahren die Ausnutzung des Stromes im besten Falle $^1/_4$ Prozent betrage. Im Gegensatze hierzu steht eine Angabe von Hamilton[3]). Hiernach sollen in Sonora (Mexiko) bei längerem Betriebe aus gold- und silberhaltigen Laugen in der ersten Zelle 86 $^0/_0$, in der zweiten Zelle

---

1) Elektrochem. Ind. **2**, 131 (1904).
2) Elektrochem. Ind. **1**, 484 (1903).
3) Elektrochem. Ind. **2**, 131 (1904).

94 % des Stromes verschwendet worden sein, d. h. also, die Stromausbeute hätte 14 %, bezw. 6 % betragen. (Die Lauge aus Sand enthielt 4,54 g Gold neben 100 g Silber, die Lauge aus Schlämmen 1,7 g Gold und 43,5 g Silber.) Da die angewandte Stromdichte 5,5 Amp/qm, bezw. 3 Amp/qm betrug und somit die sonst übliche Dichte wesentlich überschritt, so ist jene Stromausbeute um so auffälliger. Zur Erklärung würde nur anzuführen sein, dass in den ersten Zellen ständig frische reiche Lauge durchfliesst, dass der hohe Silbergehalt der Laugen natürlich auch ausgefällt wird und bei der Ausbeuteberechnung offenbar die Summe beider Metalle in Betracht gezogen worden ist. Christy[1]) verwendet ebenfalls höhere Stromdichten; nach seiner Meinung arbeiten die Verfahren in der Praxis gewöhnlich mit 1 bis 2 %, höchstens 5 % Stromausbeute, er glaubt durch besondere Gestaltung der Elektroden 80 % erzielen zu können (?). Sharwood[2]) gibt die Stromausbeuten zu 5 bis 6 % an, sagt allerdings vorsichtigerweise: „is said to be obtained in practise". Nach seiner Angabe sind zur Entgoldung von 100 Tonnen Lauge in 24 Stunden 5 bis 6 PS. nötig (die Lauge enthielt 4 g Gold, 10 g Silber, 0,015 % Kupfer in der Tonne). Rechnet man diese Angabe auf Gold um, so kommt man auf 2,4 %.

Infolge dieser widersprechenden Angaben wurden einige Versuche angestellt, um die Grösse der Stromausbeuten bei der Elektrolyse verdünnter Cyanidlösungen zu ermitteln, wobei der Einfluss von Stromdichte, Konzentration und Zeitdauer genauer untersucht wurde.

Es wurden zunächst zwei Versuchsreihen vorgenommen, bei denen die Stromdichte die in der Praxis übliche von 0,5 Amp/qm war. Hierbei enthielt die zu entgoldende Lauge in einem Falle 10 g Gold im Kubikmeter, im anderen 3 g, wodurch ein Ueberblick über die Stromarbeit in den verschiedenen in der Praxis hintereinander geschalteten Bäder gewonnen werden sollte. Später wurden noch andere Versuchsreihen mit geringeren und höheren Stromdichten ausgeführt.

Versuchsanordnung. Da die anzuwendenden Stromdichten verhältnismässig klein sind, so müssen auch bei kleinen Versuchen schon ziemlich grosse Elektrodenflächen zur Anwendung kommen, damit man nicht mit allzu kleinen Stromstärken operieren muss. Im vorliegenden Falle diente ein Glastrog von 22 cm Länge, 30 cm Höhe und 12 cm Breite als Bad, er fasste rund 8 Liter Flüssigkeit. Als Elektrodenmaterial wurde für die Anoden dünnes Eisenblech (Schwarzblech), für die Kathoden Bleiblech gewählt. Die Platten hatten Abmessungen von 27 × 21 cm, sie tauchten bei einer Füllung des Troges mit 6,5 Liter Elektrolyt mit einer Fläche von 21 × 24 cm, also 504 qcm (beiderseits 1008 qcm) in das Bad ein. Es waren zwei Bleikathoden zwischen drei Eisenkathoden aufgehangen. Die nutzbare Bleioberfläche betrug also 2000 qcm (1/5 qm), die Verwendung von 0,1 Amp. Stromstärke ergab demnach die gewünschte Dichte von 0,5 Amp/qm. Durch einen langsam laufenden, elektrischen Rührer wurde die Flüssigkeit gleichmässig in Bewegung gehalten. Es stellte sich nämlich sehr bald heraus, nicht nur, dass die Bewegung der Lauge von Einfluss ist, sondern dass ein ungleichmässiges Rühren, wie es mit einer Wasserturbine nicht anders erreicht werden konnte, die Abscheidung und die Menge der geringen Goldniederschläge ganz merklich veränderte. In der Praxis ist ja der Laugendurchfluss durch die Bäder ein ganz regelmässiger; infolgedessen bleibt auch die Konzentration in ein und demselben Bade fast immer die gleiche. Es wurde deshalb auch bei nachstehenden Versuchen dem Bade stets so viel Gold in Form einer konzentrierten Kalium-Goldcyanidlösung zugeführt, wie durch den Strom abgeschieden wurde. Gleichzeitig wurde die durch die Elektrolyse zerstörte Cyankaliummenge ersetzt.

Die Ausführung einer solchen Versuchsreihe wurde dadurch sehr umständlich, dass es nicht möglich war, die Kathoden nach bestimmten Zeitabschnitten einfach aus dem Bade zu heben und die Zunahme an Gold durch Wägung festzustellen. Jede Bleielektrode wog 125 bis 150 g, die Wägung wäre an und für sich schon nicht sehr genau geworden, die niedergeschlagenen Goldmengen betragen häufig nur Milligramme. Die direkte Wägung der getrockneten Platten war aber namentlich auch deshalb nicht angängig, weil sich die Platten beim Trocknen mit einer Oxydhaut und Anflügen von Cyanblei überziehen, deren Gewicht teilweise mindestens ebenso gross wie das der abgeschiedenen Goldmenge ist. Der Hauptgrund gegen die Verwendung der sonst üblichen Methode der Wägung und Wiederbenutzung derselben Kathoden war folgender: In den ersten Stunden scheidet sich relativ wenig Gold auf den Bleiplatten ab, die Menge steigt in der Zeiteinheit mit der Dauer der Elektrolyse bis zu einem Maximum. Unterbricht man nun nach einer bestimmten Anzahl Stunden die Elektrolyse, wägt die Kathode und hängt sie wieder ein, so bekommt man in den folgenden Stunden nicht die gesteigerte Zunahme, welche der Zeitdauer der Elektrolyse entspricht, sondern nur die Zunahme, die der Ausscheidung in den betreffenden ersten Stunden der Elektrolyse entspricht. Bei einem Versuche waren beispielsweise in 8 Stunden 0,2200 g Gold

1) Amerik. Pat. Nr. 756328 vom 20. Mai 1900.
2) Eng. and Min. Journ. 79, 152 (1905).

abgeschieden; bei fortlaufend ununterbrochener Elektrolyse während 10 Stunden wurden 0,2780 g abgeschieden, in der neunten und zehnten Stunde also 0,0580 g. Nun wurde eine Platte nach achtstündiger Elektrolyse gewogen, wieder eingehangen und zwei Stunden weiter der Elektrolyse ausgesetzt; die Zunahme in diesen beiden Stunden betrug nur 0,0155 g Gold, also nur rund ein Viertel der Menge, die sich hätte abscheiden sollen, sie entspricht ungefähr den Goldmengen, die in der ersten und zweiten Stunde ausgeschieden werden. Dieser Versuch zeigt, dass die geringe Goldabscheidung am Anfang mit der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode in engstem Zusammenhange steht. Wahrscheinlich tritt erst die normale Goldfällung ein, wenn die Oberfläche der Bleikathoden von jeder Spur einer Oxydschicht befreit sind. Da also ein Wiedereinhängen der gewogenen Platten zu falschen Resultaten führte, so blieb nichts übrig, als die einzelnen Punkte der Versuchsreihe dadurch zu gewinnen, dass jedesmal frische Platten eingehangen wurden, die während der Dauer des Versuches ununterbrochen im Bade blieben; also z. B. die ersten Platten 2 Stunden, die zweiten Platten 4 Stunden, die dritten Platten 6 Stunden u. s. w., so dass bei Feststellung der in 10 Stunden ausgeschiedenen Menge das Bad bereits 30 Stunden in Betrieb war. Die Goldmengen konnten ferner, wie oben auseinander gesetzt, nicht durch Wägung der Bleielektrode bestimmt werden, sondern das Gold wurde nach dem genauesten Verfahren, der trocknen Probe, durch Abtreiben in der Muffel, bestimmt, wobei selbstredend die im Walzblei enthaltene geringe Silbermenge berücksichtigt und in Abzug gebracht wurde. Die Resultate einiger solcher Versuchsreihen sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Stromdichte 0,5 Amp/qm; 10 g Gold im Kubikmeter; 0,05 % Cyankalium.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère-Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1/2	0,1	3	0,8—1,7	0,0012	0,33
1	0,1	6	1,5	0,0068	0,92
2	0,1	12	1,2—2,2	0,0264	2,06
3	0,1	18	1,9—2,1	0,0647	2,93
4	0,1	24	1,9—2,2	0,1027	3,49
5	0,1	30	1,7	0,1403	3,81
6	0,1	36	1,9—2,0	0,1661	3,77
8	0,1	48	1,7—1,9	0,2089	3,55
14	0,1	84	1,7—1,9	0,3262	3,17

Die Stromausbeuten beziehen sich auf die ganzen Zeiten. Nach bestimmter Dauer der Elektrolyse nimmt die Stromausbeute wieder ab. Die Untersuchung der Lauge am Schluss, nach mehr als 40 Stunden ergab einen Cyankaliumgehalt von nur noch 0,025 %, so dass durch die Elektrolyse und die Luft eine ganze Menge Cyankalium zerstört worden war. Die Spannung am Bade nimmt mit abnehmendem Cyankaliumgehalte zu.

Tabelle 2.

Stromdichte 0,5 Amp/qm; 3 g Gold im Kubikmeter.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère-Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1	0,1	6	0,6—1,9	0,0005	0,007
2	0,1	12	1,9	0,0101	0,69
3	0,1	18	1,85	0,0195	0,88
4	0,1	24	2,0	0,0307	1,08
6	0,1	36	2,1	0,0559	1,26
8	0,1	48	2,1	0,0781	1,33
12	0,1	72	1,9—2,0	0,1160	1,31

Bei Betrachtung der beiden Tabellen zeigt sich, dass das Maximum der Abscheidung immer erst nach längerer Zeit erreicht wird, und dass, auch bei gleichbleibender Goldkonzentration, die Stromausbeuten bei langer Dauer wieder sinken. Die Versuche beweisen nun, dass bei Verwendung von Stromdichten, wie sie in der Praxis in Gebrauch sind, auch bei reichen Goldlaugen keine grössere Stromausbeute wie höchstens 4 % erreicht wird. Bei Dauerbetrieb und Benutzung derselben Kathoden während mehrerer Wochen, muss sogar die Stromausbeute im Durchschnitt unter dieser Zahl bleiben. Bei der Zersetzung ärmerer Laugen (wie in Tabelle 2) erreicht die Stromausbeute nur höchstens 1 1/2 %; der Gesamtdurchschnitt der Stromausbeute in einer Anlage mit mehreren hintereinander geschalteten Bädern wird also auch im günstigsten Falle 2 % nicht überschreiten, er wird sogar meist, wie hier durch Dauerversuche festgestellt wurde, weit unter 1 % bleiben.

Es ist einleuchtend, dass bei Verwendung kleinerer Stromdichten auch noch bessere Ergebnisse an Stromausbeute erzielt werden könnten; für praktische Zwecke ist dann allerdings die anzuwendende Stromstärke so klein, dass zu wenig Gold abgeschieden würde, die Laugen müssten also entweder langsamer durchfliessen oder man müsste die Anzahl der Bäder vermehren.

Zur Beleuchtung dieser Verhältnisse sind die nachstehenden beiden Versuchsreihen angestellt worden. Die Stromdichte war nur halb so gross wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Tabelle 3.

Stromdichte 0,25 Amp/qm; 10 g Gold im Kubikmeter; 0,05 % Cyankalium.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère-Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
2	0,05	6	0,5	0,0049	0,67
4	0,05	12	1,5	0,0485	3,30
6	0,05	18	1,4	0,1270	5,75
8	0,05	24	1,3	0,2200	7,48
10	0,05	30	1,2	0,2780	7,56
12	0,05	36	1,15	0,3267	7,40
14	0,05	42	1,05	0,3737	7,25

Tabelle 4.

Stromdichte 0,25 Amp/qm; 3 g Gold im Kubikmeter; 0,05 % Cyankalium.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère-Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
4	0,05	12	1,7	0,0056	0,38
6	0,05	18	1,7	0,0341	1,54
8	0,05	24	1,6	0,0666	2,26
10	0,05	30	1,55	0,1046	2,84
12	0,05	36	1,50	0,1346	3,05
14	0,05	42	1,40	0,1624	3,15

Ein Blick auf die Tabellen 3 und 4 belehrt sofort, dass, wie erwartet, mit den kleineren Stromdichten wesentlich bessere Stromausbeuten zu erzielen waren. In der reichen Lösung beträgt das Maximum der Stromausbeute rund 7,5 %, in der ärmeren etwas über 3 %. Das langsame Sinken der zum Betriebe des Bades nötigen Spannung ist bei diesen beiden Versuchen so zu erklären, dass beim Ersatz der verbrauchten Goldmengen, die wesentlich höher waren wie vorher, auch grössere Mengen Cyankalium mit eingeführt wurden, so dass der Zusatz an Cyankalium grösser war als der Verlust durch Zerstörung während der Elektrolyse.

Nachstehend sind noch einige Reihen aufgeführt, bei denen höhere Stromdichten als bei den Versuchsreihen 1 und 2 zur Verwendung kamen.

Tabelle 5.

Stromdichte 2,4 Amp/qm; 10 g Gold im Kubikmeter; 0,07 % Cyankalium.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère-Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1/3	0,12	2,4	1,8—2,2	0,0004	0,13
1 1/4	0,12	9,0	2,2—2,3	0,0045	0,41
2	0,12	14,4	1,8—2,2	0,0064	0,36
3 1/2	0,12	25,2	2,1—2,2	0,0079	0,26
7	0,12	56,4	2,2	0,0084	0,12

Die Versuchsreihen 5 bis 7 wurden in einem kleineren Gefässe mit 1,25 Liter Goldlösung und einer Kathodenfläche von 500 qcm ausgeführt, der Elektrolyt wurde ebenfalls bewegt.

Fig. 207.

Tabelle 6.

Stromdichte 4 Amp/qm; 10 g Gold im Kubikmeter; 0,07 % Cyankalium.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère-Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1/12	0,20	1	2,5	0,0001	0,08
1/3	0,20	4	2,5	0,0004	0,08
2/3	0,20	8	2,5	0,0015	0,16
1	0,20	12	2,5	0,0036	0,24
2	0,20	24	2,5	0,0058	0,20
3	0,20	36	2,5	0,0066	0,15
4	0,20	48	2,5	0,0068	0,11
6	0,20	72	2,5	0,0073	0,08

Tabelle 7.

Stromdichte 9 Amp/qm; 10 g Gold im Kubikmeter; 0,07 % Cyankalium.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Ampère Minuten	Spannung in Volt	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1/4	0,45	9	2,8—3	0,0004	0,05
2/3	0,45	18	3,0	0,0035	0,16
2 1/6	0,45	31.5	2,8—3	0,0051	0,13
3	0,45	83	3,0	0,0062	0,06
5 1/4	0,45	141	3,0	0,0069	0,04

Gold war auch hier stets im Ueberschuss vorhanden, wurde aber nicht regelmässig ergänzt.

Bei einem Dauerversuche mit 2,5 Amp/qm Stromdichte, welcher 1 1/2 Monate im Gange war, wurde als mittlere Stromausbeute nur 0,12 % erzielt.

Die Durchschnitts-Stromausbeute bei der elektrolytischen Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen bei dem Dauerbetriebe der Praxis bleibt demnach sicher weit unter 1 %.

In den beistehenden Kurven sind die Versuchsergebnisse graphisch aufgezeichnet. Fig. 207 zeigt die Zunahme der Goldabscheidung unter den verschiedenen Verhältnissen im Verhältnis zur Zeit, Fig. 208 dieselben Verhältnisse in vergrössertem Maassstabe von den Reihen 5 bis 7. In Fig. 209 sind die Stromausbeuten aufgetragen, wie sie bei fortschreitender Dauer der Elektrolyse in verschiedenen Lösungen mit verschiedenen Stromdichten erhalten wurden.

Fig. 208.

Fig. 209.

Die Resultate der Tabellen 5 bis 7 zeigen, dass bei höheren Stromdichten die Ausbeuten ganz wesentlich schlechter werden, und dass sie noch nicht 1/2 % erreichen.

Stellt man die besten Ergebnisse der einzelnen Reihen zusammen, so ergibt sich für Goldlösungen mit 10 g Gold im Kubikmeter folgendes Bild, bei:

0,25 Amp/qm	Stromdichte	7,56 %	Stromausbeute
0,50 „	„	3,81 %	„
2,40 „	„	0,41 %	„
4,00 „	„	0,24 %	„
9,00 „	„	0,16 %	„

Das Siemens-Halske-Verfahren zur Entgoldung von Cyanidlaugen benutzt als Kathodenmaterial Bleiblech in Form von Streifen. Das Blei bietet vor anderen Metallen den Vorteil, dass die ganze Elektrode mit dem Goldniederschlage eingeschmolzen werden kann, und dass sich das Gold dann durch den Treibprozess

in einfacher Weise vom Blei scheiden lässt. Pfleger hatte an Stelle der festen Bleistreifen netzartige Drahtgewebe aus Blei in Vorschlag gebracht, welche der Elektrolyt durchströmen sollte. Diese Modifikation hat sich in der Praxis nicht eingeführt. Andreoli wollte Eisen und Aluminium als Kathode verwenden; die mit Gold bedeckten Platten sollten nachher in ein Bleibad getaucht werden, welches das Gold aufnimmt. Versuche im kleinen sollen günstige Resultate ergeben haben, in der Praxis versagte die Methode.

Während man, wie schon erwähnt, in der Praxis mit rund 0,5 Amp/qm Stromdichte arbeitet, damit Gold sich fest haftend niederschlagen soll, kommen auch Fälle vor, wo man absichtlich hohe Stromdichten verwendet. So teilt z. B. Hamilton[1]) mit, dass in Sonora (Mexiko) Stromdichten von etwa 2,5 Amp/qm angewandt werden; man beabsichtigt hier, das Gold in Form eines feinen Schlammes abzuscheiden, welches nachher ähnlich wie das Gold aus den Zinkkästen verarbeitet werden muss. Man bürstete dort alle zwei Tage die Bleistreifen ab, dabei litten aber die Bleistreifen; gegossene Zinnkathoden sollen sich angeblich besser bewährt haben wie die Bleistreifen.

Von mehreren Seiten ist dann der Vorschlag gemacht worden, Quecksilber als Kathode zu verwenden (Loevy, Eltonhead, Stewart u. a.). Die Trennung der Edelmetalle würde sich in diesem Falle in sehr einfacher Weise bewerkstelligen lassen. Derselbe Gedanke liegt ja auch jenen Apparatkonstruktionen zu Grunde, bei denen Laugerei und Fällung des Goldes in ein und demselben Gefässe vorgenommen werden soll. (Ricken-, Pélatan-Clerici-Prozess, Aurex-Sluice u. s. w.) In letzteren Apparaten wird dem Quecksilber nur relativ wenig Gold zugeführt. Man kann wohl als sicher annehmen, dass eine bewegte Quecksilbermasse ziemlich bedeutende Goldmengen aufnehmen kann, eine Quecksilberkathode würde also augenscheinlich einer Bleikathode gegenüber, welche ein bis zwei Monate im Bade bleibt, manche Vorteile aufweisen. Nun hat aber von Gernet[2]) durch folgende Ueberlegung bewiesen, dass eine Quecksilberelektrode für die Praxis nicht verwendbar ist. Um nämlich das Gold aus 100 Tonnen Cyanidlösungen, welche 5 dwt. (7,775 g) in der Tonne enthält, in 24 Stunden auszufällen, wäre eine Quecksilberfläche von 10000 Quadratfuss (900 qm) erforderlich. Die Quecksilberschicht in den Bädern müsste, um den Boden ganz zu überdecken, mindestens $^1/_4$ Zoll (0,6 cm) stark sein, es wären also wenigstens 200 Kubikfuss (5,4 cbm) Quecksilber nötig; diese Menge beträgt dem Gewicht nach rund 75 Tonnen. von Gernet rechnet dabei offenbar auch noch mit der doppelten Stromdichte, wie sie jetzt allgemein verwendet wird. Die Kosten der Beschaffung einer solchen Quecksilbermenge müssen, abgesehen von den unvermeidlichen Metallverlusten, allein schon die Anwendung des Quecksilbers als Kathodenmaterial verbieten.

1) l. c.

2) Proc. Chem. and Metall Soc. of South Africa, Vol I.

Ein Vorschlag von Christy[1]) geht dahin, die Edelmetalle aus Cyanidlösungen in üblicher Weise auf Eisen oder Blei niederzuschlagen und nachher die mit Gold bedeckten Elektroden als Anoden in ein stärkeres Cyankaliumbad zu hängen, um das Gold auf Goldkathoden überzuführen. Diesen Vorschlag erklären von Uslar und Erlwein[2]) für unbrauchbar, und zwar, weil einerseits viel totes Kapital in Form von Goldblechen festgelegt werden müsste, und andernteils, weil die Entgoldung nur schwer so zu überwachen wäre, dass keine Verluste an Strom und Elektrodenmaterial eintreten. Diese „fortschreitende Elektrokonzentration" Christys, wonach auch Silber aus Cyanidlösungen auf Silberblechen niedergeschlagen werden soll, hat allerdings ihre schwachen Seiten, sie scheitert aber ganz gewiss nicht an den von von Uslar und Erlwein angeführten Gründen. Da in der Technik die elektrolytische Goldraffination in ausgedehntem Maassstabe Verwendung findet, so ist hierdurch bewiesen, dass die Menge des in Form der Kathoden festgelegten Goldes kein Hindernis für die Ausführung des Prozesses ist, anderseits spielen bei einem so kostbaren Metalle, wie Gold, Stromverluste keine grosse Rolle, zumal Gold in Cyanidlösungen in einwertiger Form vorhanden ist, so dass also pro Ampèrestunde 7,356 g abgeschieden werden müssten. Für die ökonomische Seite der Frage handelt es sich doch nur darum, zu wissen: Was kostet einerseits das Abtreiben der Bleikathode, Verfrischen der Glätte und das Verwalzen des Metallbleies? und anderseits: welche Kosten verursacht die Ueberführung von 1 kg Gold mittels Elektrolyse?

Auf Anregung von Herrn Professor Dieffenbach wurden hier Versuche angestellt, die von einem ähnlichen Gedanken ausgingen. Während Christy eine fortschreitende Anreicherung des aus verdünnten Cyanidlösungen niedergeschlagenen Goldes beabsichtigte, wurde hier darauf hingearbeitet mit der Uebertragung des Goldes eine gleichzeitige Raffination desselben zu verbinden, so dass der jetzt angewandte Treibprozess überflüssig würde.

Sollte der beabsichtigte Zweck erreicht werden, dann musste die Goldschicht von den Elektroden,

1) Amer. Pat. Nr. 643096.

2) Monogr. f. Elektrochem. Gold.

welche zuerst als Kathoden gedient hatten, leicht ablösbar sein, ohne dass die Elektroden dabei irgendwie angegriffen oder beschädigt würden, wenn sie bei der Entgoldung als Anoden dienten.

Zunächst war die Frage zu entscheiden, ob die allgemein angewandten Bleielektroden in vorliegendem Falle brauchbar sind. Soll Blei als Anode verwendet werden, so sind Salzsäure und Chloride als Elektrolyt ausgeschlossen, da sie Blei anodisch angreifen; aber auch Cyankaliumlösungen sind ungeeignet, da sich, wie durch Versuche festgestellt wurde, an der Anode Cyanblei bildet, welches die Elektrode für die beabsichtigte Wiederbenutzung unbrauchbar macht. Demnach ist der Vorschlag Christys, Bleielektroden für den angegebenen Zweck zu verwenden, ganz verfehlt, ebenso aber auch der weitere Vorschlag, Eisen in solchen Fällen zu benutzen, denn an den Eisenanoden bildet sich in Cyanidlaugen bei längerer Elektrolyse Eisenoxyd und Berlinerblau, die Oberfläche der Platten wird angefressen, eine befriedigende Abscheidung von Gold auf solchen Platten wird unmöglich. Christy hätte sich sehr leicht durch einen Versuch von der Unbrauchbarkeit seiner Vorschläge überzeugen können.

Wie verhält sich nun Kohle in dieser Hinsicht? Verschiedene Praktiker geben an, Kohle sei in Cyankaliumbädern als Anode nicht gut zu brauchen, weil dieselbe bald der Zerstörung unterliege. Nun, die Haltbarkeit der Kohle hängt offenbar sehr wesentlich von der Natur der Kohle ab. Gegen die Verwendung der Kohle als Kathode würden sich weniger Bedenken erheben, da sich dieselbe in Goldcyanürlösungen sehr bald mit einer Goldschicht überziehen müsste. Für die Versuche wurde Acheson-Graphit als Elektrodenmaterial verwendet, der sich hierbei sehr gut bewährt hat. Die Elektroden gaben bei 1 1/2 monatlichem Dauerversuche in ganz verdünnten Cyankaliumlösungen keinerlei Veranlassung zu Beanstandungen. Das Gold scheidet sich auf der Kohle ganz gleichmässig ab, wobei sogar höhere Stromdichten, wie sonst üblich sind, verwendet werden können.

Die nachstehenden Versuche wurden von Herrn Johnny Johnson ausgeführt.

Es wurden zunächst Kohlenplatten mit Gold beladen. Zu diesem Zwecke wurde in einen Glastrog ein Elektrolyt mit 0,0269 g Gold und 1,52 g Cyankalium im Liter gebracht, eine Kohlenelektrode eingesetzt und 15 Stunden lang elektrolysiert Die Elektrodenfläche betrug 225 qcm, die Spannung 2 Volt, die Stromstärke 0,15 bis 0,2 Amp Das Gold schied sich als festhaftender Ueberzug ab.

Die mit Gold bedeckten Elektroden wurden dann als Anoden in einen 1 1/2 Liter fassenden Glastrog gebracht, in welchem sich eine ziemlich konzentrierte Cyankaliumlösung als Elektrolyt befand. Als Kathode diente ein vergoldetes Kupferblech.

Die nachstehende Tabelle 8 zeigt die erhaltenen Resultate bei wechselnder Stromdichte.

Tabelle 8.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Kupfer im Voltameter	Kathodenfläche in Quadratcentimetern	Stromdichte in Amp/qm	*KCN* m Liter	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1/4	0,496	0,1465	5,0	992	177,6	—	—
1/4	0,329	0,0972	5,0	659	177,6	—	—
1	0,325	0,3789	11,0	296	135	—	—
1	0,334	0,3959	28,3	118	135	—	—
16	0,200	—	28,8	69	135	0,0065	0,03
3 1/2	0,164	0,6782	28,8	57	121	0,0065	0,15
3	0,084	0,3034	28,8	30	121	0,0065	0,34
4	0,070	0,3286	28,8	24	121	0,0092	0,45

Aus der Tabelle 8 ergibt sich, dass bei hohen Stromdichten überhaupt kein Gold abgeschieden wurde, aber auch bei niederen Stromdichten ist die abgeschiedene Menge und die Stromausbeute so gering, dass von einer Verwendbarkeit der Cyankaliumlösungen für diesen Zweck Abstand genommen werden muss. Das Ablösen des Goldes ging an der Anode sehr schnell vor sich; an der Kathode dagegen schied es sich so lose ab, dass es mit dem Finger leicht abgewischt werden konnte. Die Versuche 3 bis 5 sind mit einem Elektrolyten ausgeführt, welcher von vornherein goldhaltig war, ein Unterschied gegen die anderen Versuche ist jedoch auch hier nicht zu bemerken.

Weiter wurden zum Uebertragen des Goldes an Stelle der Cyankaliumlösungen Chlorgoldlösungen verwendet, wobei die Erfahrungen Wohlwills[1]) bei der Goldraffination mit benutzt werden konnten.

Um nun das Gold schneller auf die Kohlenplatte zu bringen, wie es in Cyankaliumlösungen möglich war, wurde auch hier eine salzsäurehaltige Chlorgoldlösung verwendet; als Anode diente eine goldbeladene Kohlen- oder Platinplatte. Der Elektrolyt war auf 60 bis 70° erwärmt und wurde durch einen Rührer in Bewegung gehalten. Die benetzte Kathodenfläche betrug 10 qcm, die Stromstärke 0,4 Amp., die Dichte also 400 Amp/qm. Das Gold schied sich mit guter Ausbeute so festhaftend ab, dass ein kräftiger Wasserstrahl nichts abriss. Der Niederschlag war anfangs glatt, später etwas warzig.

Derselbe Apparat wurde für die Uebertragung des Goldes verwendet. Umstehendes Schaltungsschema (Fig. 210) zeigt die Versuchsanordnung. *B* ist die Batterie von Akkumulatoren, *Z* die Zelle mit Rührer, *V* das Voltmeter, *A* das

1) Z. f. Elektroch. **4**, 381 (1897/98).

Ampèremeter, *K* das Kupfervoltameter, *R* ein Regulierwiderstand, *W* ein Wasserwiderstand.

Die Temperatur des Elektrolyten wurde auf 60 bis 75° gehalten; die Anodenstromdichte betrug 1000 bis 1500 Amp/qm, die Kathodenstromdichte wechselte bei den einzelnen Versuchen. Als Kathode diente eine Platinplatte. Es wurden mehrere Versuchsreihen ausgeführt.

A) Versuche mit verdünnten Lösungen.

Der Elektrolyt bestand aus einer wässerigen Chlorgoldlösung mit 3% freier Salzsäure, sein Goldgehalt wechselte etwas. Die Stromdichten wurden variiert zwischen 141 und 1000 Amp/qm, die Spannung betrug 0,2 bis 0,4 Volt.

Schaltungsschema.

Fig. 210.

Tabelle 9.

Dauer St. Min.	Stromstärke in Amp.	Kupfer im Voltameter	Kathodenfläche in Quadratcentimetern	Stromdichte in Amp/qm	Gold in 1 Liter Elektrolyt vor dem Versuche	Gold in 1 Liter Elektrolyt nach dem Versuche	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
— 10	0,33	—	5,0	1000	22,05	—	—	—
— 15	0,53	0,0962	6,25	850	4,45	—	—	—
1 30	0,44	0,7828	8,75	503	4,70	1,15	2,3430	145
— 54	0,42	0,4450	10,00	418	4,75	3,45	1,3748	150
— 45	0,31	0,2796	10,00	310	7,25	6,10	0,9842	170
1 20	0,23	0,3668	10,00	233	3,00	2,60	1,3243	175
1 35	0,14	0,2654	10,00	141	3,30	2,85	1,0806	198

Bei den ersten beiden Versuchen der Tabelle 9 wurde die Elektrolyse bald unterbrochen, da sich das Gold infolge der hohen Stromdichte als dunkelgrüner Schlamm an der Kathode ansetzte; auch beim dritten Versuch haftete das Gold noch sehr schlecht. Je mehr man aber mit der Stromdichte herunterging, desto besser haftete das Gold und desto heller wurde die Farbe. Die auffällig hohen Zahlen der Stromausbeuten sind dadurch zu erklären, dass bei der Berechung Gold als dreiwertiges Ion in der Chloridlösung angenommen wurde, während tatsächlich, wie später besprochen wird, ein Teil desselben als einwertiges Ion wandert. Die Goldausbeute wird mit abnehmender Stromdichte ebenfalls besser. Merkwürdig ist ferner, dass die Lösung nach dem Versuche stets goldärmer war, wie am Anfange, es wird also mehr Gold an der Kathode gefällt als an der Anode in Lösung geht, und zwar ist die Entgoldung des Elektrolyten viel bedeutender bei grossen Stromdichten wie bei niederen.

Eine weitere Reihe wurde mit einem ähnlichen Elektrolyten, aber mit Zusatz von Leitsalz benutzt.

B) Versuche mit verdünnten Lösungen unter Zusatz von Chlornatrium.

Die Apparatur war dieselbe wie vorher. Der Elektrolyt enthielt im Liter 30 g Salzsäure, 200 g Kochsalz und 7,5 g Gold. Infolge der besseren Leitfähigkeit war die Spannung etwas geringer wie vorher. Versuchsbedingungen und Resultate ergeben sich aus nachstehender Tabelle.

Tabelle 10.

Dauer St. Min.	Stromstärke in Amp.	Kupfer im Voltameter	Kathodenfläche in Quadratcentimetern	Stromdichte in Amp/qm	Gold in 1 Liter Elektrolyt vor dem Versuche	Gold in 1 Liter Elektrolyt nach dem Versuche	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
— 45	0,498	0,4411	10,0	498	7,5	3,00	0,9988	109
— 35	0,424	0,2926	10,0	424	7,5	3,50	0,7068	117
— 40	0,324	0,2559	10,0	324	7,5	3,85	0,6842	129
— 45	0,221	0,1962	10,0	221	7,5	4,25	0,5673	140
1 10	0,134	0,1848	10,0	134	7,5	4,48	0,5621	147

Die Goldniederschläge dieser Reihe waren viel fester wie die der vorigen Reihe, besonders bei den niederen Stromdichten. Die Farbe des Niederschlages war hellgelb. Die ausgeschiedenen Goldmengen sind, wie die Ausbeuten zeigen, durchgängig geringer geworden, dafür wurde aber dem Elektrolyten weniger Gold entzogen wie vorher. Wenn am Schluss nur noch wenig Gold an der Anode vorhanden war, wurde etwas Chlor frei.

Es wurden weiter noch einige Versuche angestellt, bei welchen die salzsäurehaltigen Lösungen mit Kieselgur versetzt wurden. Dieser Zusatz sollte die Wasserstoffbläschen entfernen und den Niederschlag dichter machen.

C) Versuche mit salzsaurer Chlorgoldlösung mit Kieselgur.

Die Lösungen hatten dieselbe Zusammensetzung wie bei Reihe *A*. Es wurde Kieselgur geschlämmt, und zwar 1 g mit 150 g Wasser. Die dabei erhaltene gröbere Gurfraktion entfernte aber nicht nur den Wasserstoff, sondern riss auch Goldteilchen ab. Die nachstehenden Versuche sind mit dem feineren Anteile ausgeführt.

Die Beschaffenheit der Niederschläge war besser wie in der Reihe *A*, aber doch nicht so fest und dicht wie in Reihe *B*. Auch hier besserten sich die Niederschläge mit fallender Stromdichte. Offenbar sind auch hier kleine Goldteilchen von dem aufgewirbelten Kieselgur mit abgerissen worden, so dass die Ausbeuten

Tabelle 11.

Dauer St.	Dauer Min	Stromstärke in Amp.	Kupfer im Voltameter	Kathodenfläche in Quadratcentimetern	Stromdichte in Amp/qm	Gold in 1 Liter Elektrolyt vor dem Versuche	nach dem Versuche	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
—	50	0,514	0,5057	10,0	514	7,5	3,20	1,4142	135,0
—	55	0,394	0,4275	10,0	394	7,5	3,90	1,2765	144,5
1	07	0,309	0,4080	10,0	309	7,5	4,05	1,2251	145,4
1	15	0,214	0,3161	10,0	214	7,5	4,22	0,9929	152,0
2	25	0,095	0,2714	10,0	95	7,5	4,40	0,9802	174,5

etwas niedriger ausfielen; anderseits erwiesen sich die Goldniederschläge als kieselgurhaltig.

Da nach Wohlwills Erfahrungen für die Goldraffination am besten ein Elektrolyt geeignet ist, welcher 25 bis 30 g Gold im Liter enthält, so wurden noch einige Versuche mit konzentrierter Goldlösung ausgeführt, und zwar ein Versuch ohne irgend welchen Zusatz, der andere mit Zusatz von Leitsalz.

D) Versuche mit konzentrierter Goldlösung.

Der Elektrolyt enthielt 23,3 g Gold und 30 g Salzsäure im Liter, bei dem zweiten Versuche 29,15 g Gold, 30 g Salzsäure und 200 g Kochsalz. Die Spannung betrug 0,3, bezw. 0,2 Volt.

Tabelle 12.

Dauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Kupfer im Voltameter	Kathodenfläche in Quadratcentimetern	Stromdichte in Amp/qm	Gold in 1 Liter Elektrolyt vor dem Versuche	nach dem Versuche	Abgeschiedenes Gold in Gramm	Stromausbeute in Prozent
1	0,344	0,4058	10,0	344	23,3	22,4	1,1508	137
1	0,352	0,4156	10,0	352	29,15	27,8	1,1605	135

Bei den Versuchen nahm der Goldgehalt der Lösung im Verhältnis zur Konzentration nur wenig ab, aber die absolute Menge, welche aus der Lösung verschwunden ist, ist fast die gleiche wie früher. Die Stromausbeute bei dem letzten Versuche ist fast dieselbe wie bei dem Versuche mit verdünnter Lösung. Bei dem vorletzten Versuche dagegen ist die Ausbeute viel schlechter wie in dem entsprechenden Versuche mit verdünnter Lösung. Die Niederschläge aus den konzentrierten Lösungen sind aber wesentlich dichter und fester wie diejenigen aus den verdünnten Lösungen. Namentlich der letzte Versuch zeichnete sich durch besondere Qualitätseigenschaften aus.

Trägt man die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen graphisch auf, so erhält man ein Bild, wie es Fig. 211 zeigt. Dort sind nur die Reihen A und B aufgenommen, weil C zwar denselben Charakter aufweist, aber infolge des Kieselgurgehaltes einige Unregelmässigkeiten zeigt. Die Kurven zeigen, wie mit steigender Stromdichte die Stromausbeute bei allen Elektrolyten heruntergeht.

Hier soll nun noch ein Wort über die ungewöhnlich hohen Stromausbeuten gesagt werden. Diese schwanken bei den Versuchen von 109 bis 198 %, wenn man das Gold wie üblich in der Goldchloridlösung als dreiwertig annimmt. Die sogen. Goldchloridlösungen enthalten nun aber das Gold nicht als $AuCl_3$, sondern in Form von Goldchlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$[1]). Diese Verbindung, ebenso ihre Alkalisalze, sind komplexe Salze, welche zunächst in H, bezw. Na und den $AuCl_4$-Rest zerfallen. Der Anionkomplex $AuCl_4$ spaltet leicht Chlor ab und das restierende $AuCl_3$ zerfällt dann in seine Bestandteile. Wohlwill[2]) hat nun weiter gezeigt, dass Gold an einer Goldelektrode anodisch auch bei Gegenwart von Chlor nur dann in Lösung geht, wenn die Bedingungen gegeben sind

Fig. 211.

(HCl, $NaCl$), dass sich wieder die komplexe Verbindung $HAuCl_4$ oder $NaAuCl_4$, d. h. das Anion $AuCl_4$ bilden kann. Das Gold wird also auf alle Fälle an der Kathode sekundär abgeschieden. Auch Wohlwill hat bei seinen Untersuchungen gefunden, dass bei Einschaltung eines Voltameters immer mehr Gold an der Kathode abgeschieden wird als dem Aequivalent $\frac{Au}{3}$ zukommt. An der Anode geht nämlich Gold zweifellos auch als Chlorür in Lösung, ebenso wie an einer Kupferanode neben Cupri- auch noch Cuproionen entstehen. Wohlwill hat auch schon den Beweis erbracht, dass dieses $AuCl$ wieder in Gold und $AuCl_3$ zerfällt, nämlich: $3AuCl = AuCl_3 + 2Au$. (Ganz ebenso

1) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 522 (1859).
2) l. c.

zerfällt ja auch Cuprosulfat Cu_2SO_4 in $CuSO_4 + Cu$). Die Zersetzung jenes Körpers in der Gegend der Anode ist nun keine vollständige; ein Teil der einwertigen Goldionen gelangt bis zur Kathode und wird dort entladen. Die Anzahl der an der Anode in Lösung gehenden einwertigen Goldionen ist stark abhängig von der Stromdichte, wie es auch die drei Versuchsreihen zeigen. Bei den grössten Stromdichten ist die Bildung einwertiger Goldionen am geringsten, bei den kleinsten Dichten am grössten, demnach ist die Mehrabscheidung von Gold über den berechneten Wert auch im letzten Falle am grössten. Nach Wohlwills Ansicht wurde mit Stromdichten von 300 Amp/qm fast der Wert des dreiwertigen Goldes, mit 1 Amp/qm der Wert des einwertigen erreicht.

Die Lösungsvorgänge an der Anode sind von Wohlwill genau erörtert worden, sie brauchten deshalb hier nicht näher untersucht zu werden. Das Lösungsäquivalent des Goldes an der Anode ist ein höheres wie das Niederschlagsäquivalent an der Kathode, d. h. der Gewichtsverlust an der Anode übertrifft die Zunahme an der Kathode erheblich.

Es entsteht nun die Frage: kann in der angegebenen Weise durch Uebertragung des Goldes auf eine Kohlenplatte und von dieser auf ein Goldblech unter Benutzung der Chlorgoldlösung als Elektrolyt eine Raffination des Rohgoldes erreicht werden? Die Frage ist zu bejahen. Aus einer Cyankaliumlösung würde die Raffination nicht möglich sein, wohl aber aus der sauern Chloridlösung. Die Cyanidlaugen der Praxis enthalten ausser Gold häufig grössere Mengen Silber, daneben etwas Kupfer, Blei und Eisen; dieselben Metalle finden sich natürlich nachher auch im Rohgold. Bei der Uebertragung dieses Rohgoldes wird bei niederer Spannung nur Gold abgeschieden, Silber fällt als Chlorsilber aus, Kupfer und Eisen gehen zwar in Lösung, werden aber nicht an der Kathode abgeschieden, Blei wird oxydiert und geht in den Schlamm. Es entsteht also bei einer derartigen Uebertragung ein ausserordentlich reines Elektrolytgold.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammen, so hat sich gezeigt, dass bei der Elektrolyse verdünnter Cyanidlösungen die von Andreoli vorgeschlagenen Bleisuperoxydanoden unbrauchbar sind, dass die Stromausbeuten bei der Elektrolyse solcher Goldlösungen ausserordentlich gering sind und im Durchschnitt weit unter 1 % bleiben, dass sich Kohlenelektroden bestimmter Qualität in verdünnten Cyanidlaugen ganz gut halten und unter Umständen an Stelle der Bleikathoden verwenden lassen.

Die Verwendung der Kohlenelektroden wird dann nötig, wenn man beabsichtigt, das darauf ausgeschiedene Rohgold direkt durch weitere Elektrolyse zu raffinieren, was in sauren Chlorgoldlösungen möglich ist.

In Goldlösungen, die mit Leitsalz versetzt sind, sind dabei mit niederen Stromdichten ausserordentlich günstige Stromausbeuten zu erzielen.

Ein solches Verfahren würde die ganze Verarbeitung der Bleielektroden, die nur 2 bis 12 % Gold aufnehmen können, überflüssig machen, man würde anstatt eines Rohgoldes mit $^{800}/_{1000}$ bis $^{900}/_{1000}$ direkt in Feingold von etwa $^{988}/_{1000}$ erzielen.

Darmstadt, Juni 1906.

(Eingegangen: 11. Juli.)

XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 21. bis 24. Mai in Dresden.

Vorträge.

I. Sitzung am Montag, den 21. Mai, vormittags 9 Uhr, in der Aula der Technischen Hochschule.

(Fortsetzung von S. 568.)

Herr Dr. H. von Steinwehr-Berlin:

ÜBER DEN EINFLUSS DER KORNGRÖSSE AUF DAS VERHALTEN DES MERCUROSULFATS IN DEN NORMALELEMENTEN.

Bereits im Jahre 1902 hat Ihnen Herr Professor Jaeger auf der Hauptversammlung zu Würzburg über das Clark- und Kadmium-Normalelement und die damit in Zusammenhang stehenden Fragen berichtet. Diese Fragen waren zu jenem Zeitpunkt bis auf eine gelöst. Diese eine, noch unaufgeklärte Frage betraf die Unregelmässigkeiten, die von der Reichsanstalt

in der elektromotorischen Wirksamkeit von Mercurosulfaten verschiedener Herkunft gefunden worden waren. Es wurden dauernde Unterschiede in der EMK der Elemente beobachtet, die bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ Volt gingen und nachweislich nur von dem Mercurosulfat herrühren konnten.

Wie bekannt, dient dieses Salz in dem Clark- und Weston-Element als Depolarisator der Quecksilberelektrode, indem das Potential dieser Elektrode wesentlich von der Konzentration an Mercuroionen und damit also von der Löslichkeit des Mercurosulfats abhängt. Ausserdem könnten noch andere in Lösung befindliche Stoffe das Potential der Quecksilberelektrode beeinflussen, und man vermutete daher zunächst, dass die beobachteten Differenzen von dem Mercurosulfat mechanisch beigemengten Verunreinigungen herstammen könnten. Um diese Frage zu entscheiden, wurden den Mercurosulfatpasten künstlich Verunreinigungen zugesetzt, die anfangs allerdings die EMK beeinflussten, deren Wirksamkeit aber in kurzer Zeit, wie zu erwarten war, verschwand. Derartige Zusätze breiten sich nämlich entweder durch Diffusion über die ganze Zelle aus und verlieren dadurch ihren Einfluss oder aber sie setzen sich ins Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Dieser letztere Fall tritt ein 1. bei Mercurisalzen, welche so lange mit der Quecksilberelektrode reagieren, bis das Gleichgewicht zwischen Mercuro- und Mercurisalz erreicht ist, 2. bei Anwesenheit von anderen Mercurosalzen, wobei durch die SO_4-Ionen, deren aktive Masse konstant ist, so lange Mercurosulfat ausgefällt wird, bis die Mercuroionenkonzentration den der Löslichkeit des Merkurosulfats zukommenden Betrag erreicht hat. Dass mechanisch beigemengte Verunreinigungen nicht vorliegen können, geht auch schon daraus hervor, dass dieselben sich durch Auswaschen beseitigen lassen würden, und damit auch die Unterschiede verschwinden müssten, was auf diesem Wege jedoch nicht zu erreichen war.

Eine andere Erklärung des verschiedenen Verhaltens des Mercurosulfats gibt Hulett und sucht seine Ansicht in einer längeren Arbeit zu stützen. Nach ihm soll ein wechselnder Gehalt an basischem Salze in dem festen Mercurosulfat die Ursache seiner verschiedenen Wirksamkeit sein. Dass dies der wahre Grund nicht sein kann, lehrt die Phasenregel, nach der die Konzentration einer gesättigten Lösung nicht von der Menge des anwesenden Bodenkörpers abhängen kann. Ein Einfluss des basischen Salzes auf die EMK könnte ja nur auftreten, wenn die Lösung wechselnde Mengen davon enthielte, und dies ist nach dem eben Gesagten nicht möglich. Zudem hat Hulett selbst, allerdings aus anderer Veranlassung und ohne diesen Schluss daraus zu ziehen, einen Versuch angestellt, den auch ich unabhängig von ihm mit dem gleichen Erfolg ausgeführt habe, der das Unzutreffende seiner Ansicht beweist. Er schüttelte nämlich Mercurosulfat mit Wasser bis zur Sättigung und maass die Leitfähigkeit. Darauf wurde nach Erneuerung des Wassers das Verfahren wiederholt. Bei jeder Erneuerung des Wassers stellte sich die gleiche Leitfähigkeit wieder her, und erst nachdem etwa 40 mal das Wasser erneut war, sank sie plötzlich auf weniger als den zehnten Teil, um dann weiterhin konstant zu bleiben. Dieser Versuch zeigt, dass tatsächlich die gleiche gesättigte Lösung unabhängig von der quantitativen Zusammensetzung des Bodenkörpers resultiert, bis alles normale Salz verschwunden ist, wonach dann nur noch das basische Salz für die Konzentration maassgebend ist.

Um diesen angeblich durch die Hydrolyse verursachten Fehler zu vermeiden, hat Hulett eine elektrolytische Darstellungsmethode für das Mercurosulfat erdacht, bei welcher nur Quecksilber und Schwefelsäure aufeinander reagieren. Diese Methode ist gleichzeitig von Fr. A. Wolff angegeben worden und gelangt ausserdem im National Laboratory in England zur Anwendung. Sie soll stets ein Produkt von gleicher Beschaffenheit geben. Ueber den Grad der Uebereinstimmung der Elemente, die an den oben genannten Stellen unabhängig voneinander mit elektrolytischem Mercurosulfat hergestellt worden sind, ist bisher noch nichts bekannt geworden. Ich selbst habe nach den Angaben von Hulett auf elektrolytischem Wege Mercurosulfat dargestellt, ohne jedoch zu einem stets gleichmässigen Produkt gelangt zu sein.

Nach Erledigung der bisher erwähnten Erklärungsversuche bleibt nichts anderes übrig als die Ursache des Unterschiedes im Verhalten verschiedener Mercurosulfate in dem Salz selbst zu suchen. Dann müssen aber verschiedene Präparate entsprechend ihrem elektromotorischen Unterschied verschiedene Löslichkeit besitzen. Dafür liegen drei Möglichkeiten vor.

1. Isomerie. Es könnten zwei isomere Formen des Mercurosulfats existieren. Dann würde man nur zwei verschiedene Werte für diese Sulfate finden können. Da man jedoch tatsächlich innerhalb $5 \cdot 10^{-4}$ Volt alle möglichen Werte findet, so ist dieser Fall ausgeschlossen.

2. Isomorphe Beimengungen (oder feste Lösungen) durch eins der Fällungsmittel, als welche die Technik Mercuronitrat und Natriumsulfat verwendet, müssten die Löslichkeit des Mercurosulfats beeinflussen.

a) Mercuronitrat als isomorphe Beimengung würde die Löslichkeit scheinbar vergrössern. Der Ueberschuss an Mercuroionen über den durch das Löslichkeitsprodukt des reinen Sulfats bedingten Wert würde sehr bald durch das Kadmium-, resp. Zinksulfat als Mercurosulfat

ausgefällt werden, womit dann jeder Unterschied verschwunden wäre.

b) Natriumsulfat als isomorphe Komponente müsste die Löslichkeit verkleinern und eine dadurch bedingte Störung würde sich lange Zeit halten. In diesem Fall würde der höchste Wert der EMK den Elementen mit dem reinsten Sulfat zukommen.

3. Einfluss der Korngrösse. Eine Verschiedenheit in der Korngrösse, die nur bei sehr kleinen Körnern einen merklichen Effekt verursachen kann, müsste ebenfalls verschiedene Löslichkeit bedingen. Da die grösseren Kristalle die stabileren sind, so müsste der von der Korngrösse unbeeinflusste Wert der Elemente der kleinste sein.

Im folgenden werden nur die beiden letzteren Fälle näher untersucht werden.

Da das Mercurosulfat als ein sehr feines Pulver verwandt wird, so liegt es nahe, einen Einfluss der Korngrösse auf seine elektromotorische Wirksamkeit zu vermuten. Bereits W. Thomson hat gezeigt, dass der Sättigungsdruck an kleineren Wassertropfen grösser ist als an grossen, und zwar ist

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{k}{r^2},$$

wo r den Radius der Tropfen bedeutet. Wegen der Kleinheit der Grösse k ist ein Einfluss der Tropfengrösse auf den Sättigungsdruck nur bei sehr kleinen Tropfen merklich. Sehr kleine Tropfen werden also zu den grösseren hindestillieren und zu ihren Gunsten verschwinden.

Was für die Dampfspannung von Tropfen zutrifft, gilt in gleicher Weise für die Löslichkeit fester Stoffe, worauf schon P. Curie hingewiesen hat. Der erste, der solche Löslichkeitsunterschiede an verschieden grossen Körnern nachgewiesen hat, war W. Ostwald, der zeigte, dass das rote und gelbe HgO sich nur durch die Korngrösse unterscheiden. Nach ihm haben noch andere Autoren an der gleichen Substanz und an einigen anderen Salzen die gleiche Erscheinung nachweisen können. Während aber in diesen Arbeiten die Löslichkeitsunterschiede direkt gemessen wurden, habe ich es vorgezogen, die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Mercurosulfate elektromotorisch zu prüfen, da bei der direkten Löslichkeitsbestimmung leicht dadurch Fehler entstehen können, dass 1. das feinere Salz durch Umkristallisieren gröber werden kann, während 2. das grobe, leicht durch das fortwährende Schütteln feingerieben wird, wenn es nicht sehr hart ist. Anstatt aber vollständige Normalelemente aufzubauen, habe ich in Elementengläsern von der H-Form immer zwei positive Pole mit verschiedenen Mercurosulfaten angesetzt, die dann direkt den elektromotorischen Unterschied zweier Sulfate ergaben und auch mittels eines gelatinierten Hebers noch mit anderen Mercurosulfatproben verglichen werden konnten.

Von mehreren Sulfaten des Handels, an denen diese Unterschiede zuerst bemerkt worden waren, wurden zwei Präparate — das eine von Kahlbaum als Hg_2SO_4 I, das andere von Merck als Hg_2SO_4 IV bezeichnet — ausgewählt, die sich um $^1/_2$ Millivolt unterschieden, und der weiteren Untersuchung zu Grunde gelegt. Schon beim Anblick im Mikroskop bei 300 facher Vergrösserung sah man deutlich, dass die Korngrösse von Sulfat I beträchtlich geringer war als bei Sulfat IV. Während bei IV noch deutlich Kristallform zu bemerken war, die Kristalle mögen 10 bis 20 μ lang sein, waren bei I Kristalle nicht mehr zu erkennen und die Teilchen nur von der Grösse von höchstens 1 bis 2 μ. Diesem Unterschied in der Grösse entsprach dem Sinn nach der beobachtete Unterschied in der EMK von $\mathrm{I} - \mathrm{IV} = +5{,}0 \cdot 10^{-4}$ Volt.

War die Korngrösse wirklich die Ursache dieses Unterschiedes, so musste er sich durch Feinreiben des gröberen Sulfats zum Teil beseitigen lassen. Es gelang in der Tat auf diese Weise, den Unterschied zwischen I und IV auf den dritten bis vierten Teil herabzusetzen, so dass sich diese beiden Sulfate nur noch um 0,1 bis 0,2 Millivolt unterschieden.

Hiernach erschien es wahrscheinlich, dass man zu konstanten Werten gelangen würde, wenn man versuchte, möglichst grobkörnige Präparate herzustellen. Es gelang leicht durch sehr langsame Fällung, d. h. durch tropfenweises Zufliessenlassen des einen Fällungsmittels zu dem anderen auf etwa 100° erwärmten Mercurosulfatkristalle bis zu 5 mm Länge zu erzielen, da bei der dauernd geringen Uebersättigung die Ausscheidung vorwiegend an den anfangs ausgefallenen kleinen Kristallen erfolgt, während relativ wenig neue kleine gebildet wurden. Auf diese Weise wurden mehrere Präparate hergestellt und auf ihre elektromotorische Wirksamkeit untersucht. Die damit beschickten Quecksilberpole zeigten zwar einen in dem erwarteten Sinn liegenden Unterschied gegen das Sulfat I an, waren aber sehr verschieden und inkonstant. Es lag zunächst nahe, zu vermuten, dass ein wechselnder Gehalt an sehr kleinen Körnern, deren Entstehung ja nicht ganz zu vermeiden ist, einen so überwiegenden Einfluss haben könnte, dass sie die Verschiedenheit und Inkonstanz bewirken könnten. Um dies näher zu prüfen, wurden die frisch gefällten Präparate durch Absieben vermittelst eines feinmaschigen Platindrahtnetzes von den feinen Kristallen möglichst befreit. Aber auch dieses Verfahren, ebenso wie eine mittels einer mechanischen Vorrichtung vorgenommene abwechselnde Erwärmung und Abkühlung der fertigen Versuchselemente, wodurch

eine beschleunigte Umkristallisation der kleinen Kristalle hervorgerufen werden sollte, brachte keinerlei Besserung. An der Anwesenheit kleiner Kristalle konnten die letzterwähnten Unregelmässigkeiten also nicht liegen. Es blieb nur noch die Erklärung übrig, dass diese relativ sehr grossen Kristalle nicht im stande sind, die Konzentration an der Elektrode dauernd auf dem Sättigungsgrad zu erhalten, was bei ihrer kleinen Oberfläche ja auch wahrscheinlich ist. Man musste deshalb bei der Darstellung der Präparate mit der Korngrösse so weit herunter gehen, dass einerseits die Oberfläche des Salzes gross genug war, um Sättigung der Lösung an Mercurosulfat zu sichern, anderseits die Körner nicht so klein waren, dass eine Verschiedenheit der Korngrösse von merklichem Einfluss auf die Löslichkeit sein konnte. Dies wurde erreicht, wenn man etwa molekular normale Lösungen der Fällungsmittel unter Umschütteln in dünnem Strahl ineinander laufen liess, wobei dann Kristalle von durchschnittlich einigen Hundertstel Millimetern entstanden. Diese Sulfate waren meist grobkörniger als das Sulfat IV, zeigten aber trotzdem mit diesem und untereinander eine, bis auf wenige Hunderttausendstel Volt gehende Uebereinstimmung in ihrer Wirksamkeit. Wendet man konzentriertere Lösungen an und vereinigt die Fällungsmittel schnell, so entsteht ein mehr oder weniger feinkörniges Salz, das Werte lieferte, die zwischen dem Sulfat I und den normalen Sulfaten liegen. Hieraus geht hervor, dass der Verschiedenheit der Korngrösse ein maassgebender Einfluss auf das Verhalten des Mercurosulfats zugestanden werden muss.

Nachdem es nun gelungen war, durch Fällung übereinstimmende Präparate zu erzielen, war eigentlich die Frage nach den isomorphen Beimengungen schon erledigt. Es wurden aber auch noch dahin gehende Versuche angestellt. Die Darstellungsmethode der langsamen Fällung gab selbst ein Mittel an die Hand, diese Frage zu entscheiden. Lässt man nämlich einmal das Mercuronitrat langsam in das Natriumsulfat hineinlaufen, das andere Mal das Natriumsulfat in das Mercuronitrat, so können nicht wohl bei der Verschiedenheit der Konzentrationen die gleichen isomorphen Beimengungen auftreten. Die auf diese Weise dargestellten Sulfate zeigten, wie erwartet, in der Tat keine nennenswerten Unterschiede mehr. Zum Ueberfluss wurde dann noch mehrmals bei diesem Verfahren das Natriumsulfat durch Schwefelsäure ersetzt, wobei ganz die gleichen Resultate erhalten wurden.

Einem zufälligen Zusammentreffen ist es nun zu danken, dass bei den bisher in der Reichsanstalt als Normalen benutzten Elementen, wie sich aus der EMK ergibt, nur genügend grobkörnige Sulfate verwendet wurden, so dass eine Aenderung des bisher angenommenen Wertes nicht vorgenommen zu werden braucht.

Diskussion.

Professor Luther-Leipzig: Ich möchte den Vortragenden nur erinnern, dass von Herrn Sauer in unserem Institut schon früher ganz ähnliche Beobachtungen beim Kalomel gemacht worden sind, wo ebenfalls die Korngrösse einen ganz deutlichen Einfluss auf die EMK ergab, und zwar im erwarteten Sinne, und wo sich sogar die kleinkörnige Form durch Impfen mit einem grösseren Kristall in die grosskörnige Form umwandeln liess.

Dr. von Steinwehr-Charlottenburg: Bei Hg_2SO_4 tritt das von selbst nicht ein. Die Elemente, die Unterschiede von $^5/_{10000}$ Volt zeigten, haben jahrelang diese Unterschiede behalten, ohne dass eine Aenderung eingetreten ist. Es muss also die Umwandlung beim Hg_2SO_4 ausserordentlich langsam vor sich gehen.

Professor Luther-Leipzig: Beim Kalomel trat die Umwandlung ebenfalls nicht freiwillig ein. Es musste ein grosser Kristall eingebracht werden, sonst waren die Elemente wochenlang unverändert und zeigten konstant die anomale EMK.

Dr. von Steinwehr-Charlottenburg: Es sind solche Impfversuche gemacht worden, aber ohne Erfolg.

Herr Professor G. Bredig-Heidelberg:

ÜBER HETEROGENE KATALYSE UND EIN NEUES QUECKSILBEROXYD.

Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern, besonders mit Müller von Berneck und Ikeda[1]), die katalytischen Wirkungen kolloïdaler Metall-Lösungen auf H_2O_2 studiert. Dabei zeigte sich eine Fülle von Analogieen zu den katalytischen Fermentwirkungen, die namentlich von G. Senter[1]) auch speziell für Blutkatalase, von

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899); **37**, 1 (1901).

1) G. Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 257 (1903); **51**, 673; **52**, 737; **53**, 604 (1905); W. Issajew, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **42**, 102 (1904); **44**, 546; A. Faitelowitz, Dissert. Heidelberg 1904; E. Reiss, Zeitschr. f. klin. Mediz. **56**, Heft 1 und 2.

Issajew für Hefekatalase, von Faitelowitz für Milchkatalase und von anderen durchaus bestätigt worden sind. Ich habe von vornherein, besonders auch aus synthetischen, chemischen und optischen Gründen, den Standpunkt eingenommen, dass wir bei jenen kolloïdalen Metall-Lösungen mit „**mikroheterogenen**" Systemen zu tun haben, und so war es für mich von grosser Wichtigkeit, das Verhalten derselben mit der Katalyse im **makroheterogenen** System zu vergleichen, dessen Kinetik ja nach den bekannten schönen Arbeiten von Noyes und Whitney, Drucker, L. Bruner und Tolloczko[1]) und neuerdings ganz besonders von Nernst-Brunner[2]) für gewisse Hauptfälle aufgeklärt ist. Mir waren von vornherein gewisse Gegensätze aufgefallen in dem Benehmen makro- und mikroheterogener Systeme, die mir auch namentlich vom Standpunkte der Fermentchemie interessant erschienen.

I. Vergleich der makro- und mikroheterogenen Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds (nach Versuchen von Herrn J. Teletow[3])).

Ich habe daher zunächst mit Herrn Teletow das Studium der Katalyse an Platinblechen in flüssigen Systemen aufgenommen, und zwar zunächst mit H_2O_2 Lösungen[4]). Wir fanden, dass sich die Aktivität frisch platinierter, mit Sauerstoff elektrolytisch beladener und dann mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmter Platinbleche wider Erwarten ziemlich gut quantitativ reproduzieren liess. Diese Bleche mit einer beiderseitigen Oberfläche von insgesamt 20 qcm kamen nach dem Waschen in ein grosses Becherglas vertikal in bestimmtem Abstande zu einem Rührer, dessen Tourenzahl n mit einem Elektromotor konstant gehalten werden konnte. Alsdann wurde eine verdünnte H_2O_2-Lösung zugegeben und die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei E. Brunners Versuchen im heterogenen System bei konstanter Temperatur bestimmt. Es stellte sich bald heraus, dass die Aktivität des Bleches zwar in einer Versuchsreihe meistens genügend lange konstant blieb. Wiederholte man jedoch den Versuch, ohne frisch zu platinieren, so erhielt man allmählich in aufeinander folgenden Versuchsreihen kleinere Aktivität, aber diese Abnahme der Aktivität konnte in zwei Arten auftreten:

a) Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure konnte die alte Aktivität nicht wieder erreicht werden, sondern nur durch frische Platinierung. Diese Art der Inaktivierung trat um so rascher ein, je konzentrierter das H_2O_2 war und meistens nur durch den katalytischen Gebrauch des Bleches, nicht beim Stehen in Wasser. Dass konzentriertes H_2O_2 die Aktivität des Platins schwächt, darüber finden sich bereits Angaben bei Engler und Wöhler[1]) und bei Bornemann[2]). Wir nennen diese Erscheinung die **„Abnutzung"** des Platins.

b) Oder die ursprüngliche Aktivität konnte durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wieder hergestellt werden. In diesem Falle sagen wir, es sei nur eine zu beseitigende „Vergiftung" eingetreten.

Die „Abnutzung" des Platins konnte leicht dadurch vermieden werden, dass wir in nicht zu konzentrierten H_2O_2-Lösungen arbeiteten und öfters frisch platinierten, namentlich da wir fanden, dass die Aktivität bei unserem Verfahren nicht von Stromdichte, Dauer und Aussehen bei der Herstellung der Platinschwarzschicht abhängt. So erhielten wir (Tabelle 1) mit verschiedenen Platinblechen gleicher Grösse bei nahezu gleicher Tourenzahl die folgenden Versuche bei 25° mit stets frischer Platinierung (die Anfangskonzentration des H_2O_2 war ungefähr 0,3 Mol im Liter).

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Tourenzahl n in Minuten	$0{,}4343\,k$	Flüssigkeitsvolumen v in Kubikcentimeter
1	266	0,0042	900
6	272	0,0039	900
31	240	0,0039	900
21	275	0,0074	450
17	275	0,0075	450
57	285	0,0080	450

Es stellte sich ferner in vollständiger Uebereinstimmung mit den Versuchen E. Brunners an anderen heterogenen Reaktionen bei dieser Art der heterogenen Katalyse folgendes heraus:

1. Das isotherme Zeitgesetz der Reaktion lautet:

$$(1)\qquad -\frac{dC}{dt} = kC, \text{ bezw. } 0{,}4343\,k = \frac{1}{t}\log^{10}\frac{C_1}{C_2},$$

worin C_1 und C_2 die Konzentrationen der H_2O_2-Lösung am Anfang und am Ende der Zeit t

1) Noyes und Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897); Drucker, ebenda **36**, 201 u. 693 (1901); Bruner und Tolloczko, ebenda **35**, 283 (1900); Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 314 (1901); **35**, 23 (1904).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 53 u. 88 (1904); **51**, 95 (1905).

3) Die ausführliche Arbeit soll an anderer Stelle erscheinen.

4) Die von Bodenstein und von Ernst bei der Knallgaskatalyse studierten Systeme sind offenbar analoger, aber etwas komplizierterer Art (vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 448 (1901); **46**, 725 [1903]).

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 7 (1901).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 18 (1903).

bedeuten. Als Beispiele, deren wir sehr zahlreiche haben, seien folgende Versuche in der Tabelle 2 gegeben:

Tabelle 2.

Versuch Nr. 6. $v = 900$ ccm.				Versuch Nr. 57. $v = 450$ ccm.			
Δt in Min.	n	Titer	$0,4343\,k$	Δt in Min.	n	Titer	$0,4343\,k$
0	270	22,52	—	0	285	23,89	—
18	275	18,85	0,0043	11,5	285	19,30	0,0081
21	275	15,42	0,0042	15,6	285	14,50	0,0080
16	265	13,47	0,0037	15,4	285	10,95	0,0079
26	280	10,90	0,0035	Mittel	285		0,0080
39	270	7,58	0,0040				
Mittel	272		0,0039				

Wir wollen hier daran erinnern, dass auch bei kolloïdalem Platin im allgemeinen ein Zeitgesetz erster Ordnung für diese Reaktion gefunden wurde, bei dem freilich oft ein sekundäres Ansteigen der Konstante während des Versuches bemerkt wird.

2. Die „Geschwindigkeitskonstante" $0,4343\,k$ ist umgekehrt proportional dem Flüssigkeitsvolumen v, wie z. B. folgende Versuche in Tabelle 3 ausser den obigen beweisen:

Tabelle 3.

Versuch Nr.	n	v	$0,4343\,k$
34	235	450	0,0060
33	245	675	0,0046
48	255	450	0,0067
47	250	1350	0,0020

3. Die „Geschwindigkeitskonstante" $0,4343\,k$ ist proportional der wirksamen Oberfläche F des Bleches. Hierbei kommt es nicht auf die Rauhigkeit des Mohrüberzuges, sondern nur auf die „quadratische Gesamtdimension" des Bleches an, was völlig den Versuchen Bruners und Tolloczkos entspricht.

4. Bei konstantem Abstande des Rührers vom Platinblech ist die „Geschwindigkeitskonstante" annähernd proportional der $^2/_3$ Potenz der Tourenzahl n.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Tourenzahl n	$0,4343\,k$ beob.	$0,4343\,k$ ber.
87	85	0,0028	—
88	156	0,0042	0,0042
89	255	0,0060	0,0058
90	393	0,0073	0,0077

Für die makroheterogene H_2O_2-Katalyse durch Platinbleche können wir also offenbar denselben Ansatz machen, wie bei manchen anderen heterogenen Reaktionen mit unendlich grosser chemischer Geschwindigkeit an der Grenzfläche im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit und mit Nernst-Brunner bei konstanter Tourenzahl schreiben:

$$(2) \qquad k = \frac{1}{0,4343\,t} \log^{10} \frac{C_1}{C_2} = \frac{F D}{\delta\, v}$$

oder nach (1) und (2)

$$(3) \qquad \delta = \frac{0,4343\,F D}{(0,4343\,k)\, v},$$

worin δ die Dicke der bei gegebener Tourenzahl am Blech adhärierenden Flüssigkeitsschicht, in welcher die Diffusion stattfindet, und D den Diffusionskoëffizienten des H_2O_2 bedeutet. In unseren Versuchen über makroheterogene Platinkatalyse berechnen wir so bei frisch platinierten Blechen mit $D = 60 \cdot 10^{-5}$ qcm/Min. (Schätzung nach Henri), $n = 250$, $F = 20$ qcm, $v = 450$ ccm und $0,4343\,k = 0,008$ die Schichtdichte $\delta = 0,014$ mm, was durchaus zu den Werten Brunners für andere heterogene Reaktionen passt, welcher Werte von 0,02 bis 0,05 mm fand.

Dieselbe Rechnung hat V. Henri[1]) auf der vorjährigen Hauptversammlung in Karlsruhe auch auf unsere Versuche mit kolloïdalem Platin ausgedehnt und ist dabei zu der ungeheuerlichen Schichtdicke von $\delta = 3,6$ mm gelangt. Es ist ihm aber dabei, wie jetzt Herr Teletow bei der Revision von Henris Rechnung auf meine Veranlassung festgestellt hat, ein kleines Versehen unterlaufen, indem er in Formel (3) das Volumen v der Flüssigkeit vergessen hat, welches in seinem Falle 50 ccm betrug, so dass wir für kolloïdales Platin den viel plausibleren Wert $\delta = \frac{3,6}{50} = 0,07$ mm erhalten. Wir berechnen aus ähnlichen Versuchen, die ich mit Ikeda angestellt habe, für kolloïdales Platin ($F = 3$ qcm für 0,08 mg Platin in Kügelchen von höchstens 0,1 µ Durchmesser in 50 ccm Wasser mit $[0,4343\,k] = 0,025$) die „**fiktive**" Schichtdicke der Diffusion zu $\delta = 0,067$ mm, also einen Wert, der immerhin noch ungeheuer gross ist gegenüber den Dimensionen und mittleren Abständen der Platinteilchen. Bereits auf der letzten Hauptversammlung habe ich Herrn Henri gegenüber betont, dass mir für die Kolloïde nicht ohne weiteres die ideale Gleichung von Nernst-Brunner anwendbar erscheint, nicht bloss, wie schon Nernst hervorhob, wegen des Gegenstromes des sich entwickelnden Sauerstoffes, sondern auch wegen des gänzlich unbekannten Einflusses der Teilchenbewegungen in der Flüssigkeit, welche eine besondere Form des Rührens darstellt[2]).

Es ist nach dem Verhältnis von Platinmenge und Gesamtflüssigkeit durchaus unwahrscheinlich, dass diese **mikrohete-**

1) Z. f. Elektroch. **11**, 790, 794, 948 (1905).
2) Vergl. auch Senter, l. c; H. J. S. Sand, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 641.

rogene Teilchenbewegung eine ebenso starke Grössenordnung der Durchrührung bewirkt, wie der Rührer bei den **makroheterogenen** Systemen, und so scheint mir gerade die relativ bedeutende Grösse der berechneten „fiktiven“ Schichtdicke nur ein Maassstab dafür zu sein, wie schlecht verhältnismässig die Durchrührung der Flüssigkeit durch die Eigenbewegung der kolloïdalen Platinteilchen ist, falls hier überhaupt die Oberfläche F richtig berechenbar ist. Ein anderer, besonders interessanter Unterschied zwischen der makroheterogenen und der mikroheterogenen Platinkatalyse des H_2O_2 ergab sich, als wir die Wirkung des Zusatzes von Alkali studierten.

Bei Platinblechen fanden wir auch hier nach Tabelle 5, Versuch 59b das Zeitgesetz erster Ordnung vollkommen erfüllt, während ich mit meinen früheren Mitarbeitern bei kolloïdalen Metall-Lösungen bei Alkalizusatz (Tabelle 5) ein ganz anderes zeitliches Verhalten gefunden habe, nämlich dass in gewissen Spezialfällen, ähnlich wie bei manchen Fermentfällen[1]), $-\frac{dC}{dt} = k$, also die Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des katalysierten Stoffes H_2O_2 war, gerade wie das V. Henri[2]) für die Invertinwirkung auf gewisse Zuckerlösungen gefunden hat.

Als Henri aber dieselbe Fermentlösung auf einer Gelatineschicht **fixierte** und so als makroheterogenes System nur durch Diffusion auf eine Zuckerlösung wirken liess, fand er natürlich auch eine der Zuckerkonzentration proportionale Geschwindigkeit. In **alkalischer** H_2O_2-Lösung haben wir also bezüglich des Zeitgesetzes denselben Unterschied zwischen **Platinkolloïd** und Platin**blech** gefunden, wie Henri zwischen seiner Ferment**lösung** und der mit Gelatine **fixierten** makroheterogenen Fermentplatte.

Tabelle 5.

Platinblech. Versuch 59b. $^1/_{200}$ mol $NaOH$; $v = 450$.				Kolloïdales Platin. von Berneck. $^1/_{256}$ mol $NaOH$; $^1/_{300\,000}$ g/Atom Pt i. Lit.		
Δt in Min.	n	Titer	0,4343	$t\Delta$ in Min.	Titer	$-\frac{dC}{dt} = k$
0	235	27,7	—	0	26,3	—
13,5	235	22,3	0,0070	6	23,5	0,47
17,6	240	16,85	0,0069	15	18,9	0,50
16,5	240	13,00	0,0068	25	13,0	0,53
15,7	235	10,17	0,0068	35	7,8	0,53

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 298 (1899).
2) Compt. rend. **142**, 97 (1906).

Noch drastischer ist der von uns gefundene Unterschied zwischen makroheterogener und mikroheterogener Platinkatalyse und die gleichzeitige Analogie zu der makroheterogenen und mikroheterogenen Fermentwirkung nach Henri in dem **Temperaturkoëffizienten** der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Platin**blechen** fanden wir nämlich den Temperaturkoëffizienten ganz erheblich kleiner als ich ihn früher mit Müller von Berneck bei der Platin**kolloïd**katalyse gefunden hatte. Obwohl die einzelnen Versuche oft nicht unerhebliche Schwankungen zeigten, so erhielten wir doch im Mittel an Platinblechen recht genau gleiche Werte für gleiche Temperaturintervalle ungefähr entsprechend der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit, im Mittel nämlich

für $\frac{k_{T+10^0}}{k_T} =$

bei 25 bis 35⁰	35 bis 45⁰	45 bis 55⁰
1,28	1,28	1,28

(Einen ähnlichen Wert hat übrigens Bodenstein [l. c.] bei der Knallgaskatalyse gefunden.)

Dagegen hatte sich beim mikroheterogenen Platinkolloïd ergeben:

$$\frac{k_{T+10^0}}{k_T} = 1{,}7.$$

Ganz analog hat Henri (l. c.), dessen Arbeit übrigens erst erschien, nachdem wir bereits diesen Unterschied bei Platin festgestellt hatten, bei makroheterogener Fermentwirkung den Temperaturkoëffizienten

$$\frac{k_{T+12^0}}{k_T} = 1{,}4,$$

bei „gelöstem“ Ferment, d. h. bei wahrscheinlich mikroheterogener Fermentwirkung, dagegen den Koëffizienten

$$\frac{k_{T+12^0}}{k_T} = 1{,}9$$

gefunden, der dem unsrigen recht nahe kommt. Wir sahen also:

Tabelle 6.

System	$k_{T+10} : k$; bei Platin	$k_{T+12} : k$ bei Ferment
Makroheterogen	1,3	1,4
Mikroheterogen	1,7	1,9

Auch der Einfluss der Viskosität des Mediums[1]) zeigte sich bei der makroheterogenen Platinblechkatalyse als ein wesentlich geringerer als bei der mikroheterogenen Kolloïdkatalyse, wie wir durch Zusatz von Zuckerlösungen festgestellt haben. Während 5% Zuckerzusatz beim mikroheterogenen System einen Rückgang der Geschwindigkeitskonstante

1) Vergl. R. O. Herzog, Zeitschr. f. allgem. Physiologie **4**, 180 (1904).

um 53 % verursachte, bewirkte er im makroheterogenen System nur einen solchen von 33 % unter gleichen Umständen, und, um eine Abnahme der Geschwindigkeit um 72 % zu erreichen, musste man im **makro**heterogenen 34 % Zucker, im **mikro**heterogenen Systeme dagegen nur 15 % Zucker zusetzen.

Nach dem Gesagten erscheint als die (auch schon von Senter und Sand [l. c.] spekulativ gegebene) plausibelste Erklärung des Unterschiedes zwischen makro- und mikroheterogenem System hier die, dass durch Erhöhung der Temperatur hauptsächlich die Eigenbewegung der Teilchen im Kolloïd und damit die Durchrührung selbst auch erhöht, bei Zusatz viskoser Stoffe dagegen die Durchrührung selbst auch erheblich verlangsamt wird, während wir im makroheterogenen Systeme wenigstens die Tourenzahl des Rührers und damit die Durchrührung bei Temperatur- oder Viskositätserhöhung konstant halten können. Diese Annahme haben wir nun durch die ultramikroskopische Beobachtung der Teilchenbewegung im Ultramikroskop, das uns von der Firma Leitz in Wetzlar freundlichst zur Verfügung gestellt war, bestätigen können. Bei geringer Temperatursteigerung (21 bis 35°) war eine merkliche Steigerung der Teilchenbewegung, bei Glycerinzusatz eine deutliche Herabsetzung derselben zu bemerken, so dass in dieser Teilchenbewegung neben einer Aenderung der aktiven Oberfläche und Teilchenzahl[1]) sehr wohl auch ein wesentlicher Unterschied zwischen makroheterogener und mikroheterogener Katalyse in vielen Fällen gesehen werden kann.

II. Ueber Quecksilberperoxydat.

(Nach Versuchen von Herrn A. v. Antropoff[2]).)

Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass wir nur mit kinetischen Messungen die Probleme der Kontaktwirkungen und der Fermentchemie werden lösen können, vielmehr muss die Aufgabe auch vom rein chemischen Standpunkte aus angegriffen werden. Ein kleiner Beitrag dazu ist vielleicht die Tatsache, dass es uns gelungen ist, beim Studium der Kontaktwirkungen des Quecksilbers auf Wasserstoffsuperoxyd einen Stoff zu isolieren, der zur Klasse der von **Engler**[1]) und anderen **als Ursache mancher Katalysen angesehenen sehr instabilen Metallsuperoxyde**, bezw. Moloxyde gehört. Beim Studium[2]) der von mir mit Weinmayr entdeckten und mit E. Wilke (nach Vorbild der Ostwaldschen[3]) Chromversuche) in den folgenden Sphygmogrammen (siehe Fig. 212 bis 216) graphisch registrierten, periodisch pulsierenden Kontaktwirkung des Quecksilbers auf den H_2O_2-Zerfall war mir die oft eigentümliche Färbung des sich bei dieser schönen Erscheinung auf der Quecksilberkuppe bildenden Ueberzuges aufgefallen, die keineswegs der der gewöhnlichen Quecksilberoxyde entsprach. Ich habe daher Herrn von Antropoff veranlasst, diesen Niederschlag zu isolieren, der zwar bei Einwirkung von konzentriertem H_2O_2 auf Quecksilber in der Kälte wohl als bronzefarbige bis braunrote Haut entstand, aber wegen seiner Zersetzlichkeit sich nicht vom Metall trennen liess. Wir versuchten daher seine Synthese aus Quecksilberoxyd und konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd, obwohl seit Thénards klassischen Untersuchungen bekannt ist, dass beide Körper aufeinander bei Zimmertemperatur heftig zersetzend einwirken (Versuch). Nun war mir aber bekannt, dass diese Zersetzung (Reduktion des HgO durch H_2O_2 und Katalyse des letzteren durch das entstandene Metall) durch Spuren von Alkali ausserordentlich beschleunigt wird, so dass wir sie in der Tat in einer Kältemischung durch Zusatz einer **Spur** $H^{\cdot}$-Ion hintenanhalten konnten. Es genügt hierzu oft schon die Verwendung eines auf trockenem Wege aus Nitrat hergestellten roten Oxydes, welches noch äusserst geringe Spuren von Säure in Form von basischem Nitrat enthielt. Durch diese systematische Eindämmung der Katalyse also konnten wir HgO und 30 % H_2O_2 zur Koexistenz und Vereinigung in tiefer Temperatur zwingen und erhielten so aus dem roten Quecksilberoxyd einen tiefrotbraunen Körper (Demonstration), der beim Abfiltrieren ohne besondere Vorsicht stürmisch Gas entwickelte, mit Wasser gewaschen Wasserstoffsuperoxyd abspaltete, sich in der Kälte filtrieren und bei raschem Trocknen auch eine Zeit lang mehr oder weniger im unzersetzten Zu-

1) Ich halte es nämlich nach Erfahrungen bei der Katalyse mit *Ag*, *Hg*, MnO_2 u. s. w. nicht für ausgeschlossen, dass auch *Pt* spurenweise in H_2O_2 löslich ist.

2) Die ausführliche Mitteilung soll an anderer Stelle erscheinen.

1) C. Engler und J. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig, 1904.

2) G. Bredig und J. Weinmayr, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 601 (1903); G. Bredig und E. Wilke, Verhandl. d. naturhist. medic. Vereins Heidelberg. N. F. **8**, 165 (1905).

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 212 (1900); F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 119 (1905).

stande halten lässt. Die besten Analysen des Körpers erhielt man aber auf nassem Wege durch quantitative Ausführung

Ordinate: Reaktionsgeschwindigkeit; Abscisse: Zeit; Zeitmarke: 5 Sekunden.

II.

Normale Schwingungsform.

XIII.

Zusatz von Ammoniumcitrat.

XVIII.

Zusatz von Agar-Agar.

XVII.

Zusatz von Agar-Agar.
Fig. 212 bis 215.

seiner Synthese, indem man feststellte, wieviel aktiver Sauerstoff durch eine gewogene Menge Quecksilberoxyd in der Kälte aus einer bekannten H_2O_2-Lösung gebunden wird, indem man den Titer derselben unter gleichzeitiger Messung und Abrechnung der geringen, durch Zersetzung der Lösung entweichenden Sauerstoffmenge möglichst bis zur Konstanz mehrere Tage verfolgte. Wir fanden so in neun verschiedenen Versuchen in dem braunroten Niederschlage **durch Synthese** auf je 200 g Quecksilber

Gramm Sauerstoff
31,1 31,6 30,8 31,1 30,3
30,3 30,3 29,9 30,6

Mittel 30,7

Wurde der Niederschlag schnell abfiltriert und im nassen Zustande sofort nach der Methode van Bylerts[1]) analysiert, so erhielten wir

33,2 32,9

Mittel 33,1

Nehmen wir das Mittel aus den nach beiden Methoden erhaltenen Mittelwerten, so erhalten wir auf 200 g Quecksilber 31,9 g Sauerstoff, was recht gut auf die Formel HgO_2 stimmt. Wir haben auch versucht, durch Erhitzen des möglichst rasch im Exsikkator in der Winterkälte getrockneten neuen Peroxydes im trocknen Kohlensäurestrom à la Dumas gleichzeitig seinen Sauerstoffgehalt und seinen eventuellen Wassergehalt zu bestimmen, doch sind diese Analysen wegen der raschen Zersetzlichkeit beim Trocknen und der Explodierbarkeit des neuen Körpers beim Erhitzen ohne scharfe Ergebnisse geblieben. Doch scheint derselbe kein sogen. Konstitutionswasser zu enthalten, da die gefundenen Wassermengen stets kleiner als 1 H auf 2 Hg waren und

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 342 (1891).

wahrscheinlich nur von der mangelhaften Trocknung in der Kälte herrührten. Der neue Körper spaltet beim Liegen langsam, dagegen beim Uebergiessen mit Alkali stürmisch Sauerstoffgas ab (Versuch) und wird dabei im ersteren Falle zu gelbem Quecksilberoxyd, während im zweiten Falle zuerst gelbes Quecksilberoxyd und dann rasch aus diesem Quecksilber entsteht. Bei raschem Erhitzen im trockenen Zustande explodiert er meist ziemlich heftig (Versuch); wir haben ein Präparat gehabt, welches bereits beim Herabwerfen einer Messerspitze von Tischhöhe auf den Fussboden detonierte. Auch beim Reiben unter Wasser treten kleine lokale Explosionen ein. Es verdient erwähnt zu werden, dass die Explosivität und Zersetzlichkeit dieser Peroxydate in der Reihe *Na*, *Li* ... *Ba*, *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Cu*, *Hg* mit Abnahme der Elektroaffinität ihrer Metalle (nach Bodländer und Abegg betrachtet) in ähnlicher Weise zunimmt, wie bei den Aziden der Metalle, von welchen man nach wertigen Quecksilbers. Die analogen, aber viel stabileren Verbindungen des *Mg*, *Cd*, *Zn* und *Cu* sind bereits bekannt[1]). Unseres Erachtens sollte man bei der Nomenklatur auch der Alkaliperoxyde besser unterscheiden zwischen solchen Salzen des Wasserstoffsuperoxydes wie BaO_2, CuO_2, HgO_2, die wir „Peroxydate" zu nennen vorschlagen, und den echten höherwertigen Superoxyden der Metalle wie PbO_2 und MnO_2.

Beim Blei wäre z. B. sogar der Fall möglich, dass ein dem HgO_2 analoges isomeres Salz, das Plumbiperoxydat

$$Pb\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

zu dem gewöhnlichen Bleisuperoxyd

$$Pb\langle\begin{matrix}{}^{/\!/}O\\{}_{\backslash\!\backslash}O\end{matrix}$$

existiert und sich synthetisch ebenso wie HgO_2 erhalten lässt. Derartige Isomerieen sind bereits

Fig. 216. Zusatz von sehr verdünnter Wasserglaslösung.

Th. Curtius und J. Rissom[1]) die Alkaliazide im festen Zustande ziemlich hoch erhitzen kann, während das *Hg*-Salz im festen Zustand und die Platinverbindung sogar bereits in wässeriger Lösung sehr explosiv ist. Uebergiesst man das neue „Quecksilberperoxydat" mit Wasser, so tritt zunächst Hydrolyse unter H_2O_2-Abspaltung und dann O_2-Entwicklung, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure aber Ozonentwicklung ein. Säuren spalten Wasserstoffsuperoxyd ab, daher darf bei der Herstellung der *Hg*-Verbindung der Zusatz von $H^{\cdot}$-Ion zur Dämpfung der Katalyse nur sehr gering sein. Alle diese Reaktionen führen zu der Ansicht, dass wir hier ein Quecksilberoxydsalz des bekanntlich, wie ich mit Calvert[2]) gezeigt habe, als schwache Säure fungierenden H_2O_2 vor uns haben und nicht etwa ein Oxyd eines vier-

1) Journ. f. prakt. Chemie (zweite Folge) **58**, 261 (1898).

2) Z. f. Elektroch. **7**, 622 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 513 (1901).

von Luther und Schilow[2]) als denkbar bezeichnet worden. Bei Mangan glaube ich bereits experimentelle Andeutungen solcher zu besitzen. Wir wollen nunmehr auch versuchen, die Peroxyde der edleren Metalle in ähnlicher Weise zu erhalten, da sie wahrscheinlich die von Engler vermutete Ursache der H_2O_2-Katalysen und anderer interessanter Erscheinungen sind. Auch bei den Fermenten werden ja ähnliche Zwischenverbindungen zwischen Substrat und Katalysator angenommen. Der Weg, letztere zu isolieren, wäre meines Erachtens auch derselbe wie bei Isolierung unseres Quecksilberperoxydates, nämlich Einwirkung von Substrat und Ferment in möglichst konzentrierten Mischungen in der Kälte und unter Dämpfung der Katalyse.

1) Vergl. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie **2** (2); O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie (Thénard, Krüss, Kuriloff, Haas, Ruff, Foregger u. a.).

2) Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 812 (1903).

Diskussion.

Professor van't Hoff-Berlin: Ich möchte nur fragen, ob man die Reaktion, die so lange auf sich warten lässt, nicht durch Impfen auf einmal erzeugen kann.

Professor Bredig-Heidelberg: Das habe ich noch nicht probiert. Ich habe aber den Verdacht, dass das demonstrierte, späte und allmähliche Heftigwerden der Zersetzung und Kata-

lyse überhaupt daher rührt, dass das Quecksilberoxyd spurenweise selbst eine Base ist, Hydroxylionen enthält, und dass es sich zuerst auflösen und bis zum bestimmten Grad das $H^{\cdot}$-Ion des H_2O_2 neutralisieren muss, bis die Katalyse eintritt. Aber etwas Genaues weiss ich darüber noch nicht.

Professor Ruff-Danzig: Ich möchte an den Vortragenden die Frage richten, innerhalb welcher Wasserstoffsuperoxyd-Konzentrationen die neue Quecksilberverbindung sich bildet und beständig ist; wohl nur in hochprozentigem Wasserstoffoxyd?

Professor Bredig-Heidelberg: Darüber haben wir Versuche angestellt, die allerdings ziemlich schwierig quantitativ zu machen sind. Es scheint in der Tat so, als wenn auch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds quantitativ definiert werden muss, wenn man das feste Quecksilbersalz haben will. Es sieht so aus, dass, wenn man unter eine bestimmte Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration geht, man den Körper nicht mehr bekommt, was ja auch nach dem Massengesetz für die Hydrolyse natürlich ist. Wir arbeiten meist mit 30% H_2O_2. Der Körper scheint aber auch noch mit zehnprozentiger Lösung zu entstehen. Wir haben es auch schon dahin gebracht, dass das Waschwasser Filtrate konstanter H_2O_2-Konzentration gab. Aber quantitative Zahlen wollen wir noch nicht bestimmt geben.

Professor Euler-Stockholm: In Bezug auf die Bemerkung, dass nach den eben erwähnten Versuchen des Herrn Vortragenden die Reaktion im homogenen System erster Ordnung ist, möchte ich fragen, ob das nur für Lösungen bestimmter Wasserstoffsuperoxyd-Konzentrationen gilt oder für jeden Wasserstoffsuperoxyd-Gehalt und ob jetzt eine Proportionalität zwischen Platinkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wurde.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich weiss nicht, ob ich den Herrn Vorredner richtig verstanden habe. Wir haben es in unseren ersten Arbeiten bereits ausgesprochen, dass es nur angenähert ein Zeitgesetz erster Ordnung im mikroheterogenen System und in grossen Intervallen keine Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Platinkonzentration gibt. Ich vermute, das hängt mit der fiktiven Rührgeschwindigkeit zusammen, dass sich die Platinteilchen gegenseitig beeinflussen, oder mit einer Auflösung des Platins. Aber ich will hierüber vorläufig noch nichts Bindendes sagen.

Professor Luther-Leipzig: Ich möchte die ganz kurze Bemerkung machen, dass Herr Dr. Stuer und ich gelegentlich unserer Ozonversuche bei der Einwirkung von Ozon auf Quecksilber und Quecksilberoxyd eine eigentümliche chemische Erscheinung beobachtet haben, auf die näher einzugehen aber wohl die Zeit fehlen würde. Ich will nur erwähnen, dass hierbei manchmal ein intensiv riechendes giftiges Gas entstand.

Was die vom Vortragenden vorgeschlagene Nomenklatur betrifft, so möchte ich darauf hinweisen, dass sich seine „Peroxydate" im wesentlichen mit den „Antozoniden" Schönbeins, den „Holoxyden" Traubes und den „Moloxyden" Englers decken. Herr Schilow und ich haben darauf hingewiesen, dass es sich in diesen Fällen um Derivate, resp. Salze des Hydroperoxyds handelt. Wir haben auch betont, dass ausser den bisher angenommenen zwei Klassen von „Peroxyden im weiteren Sinne" noch eine dritte anzunehmen ist, die sich als Derivate, bezw. Salze des Sauerstoffhydrats charakterisieren und die wir vorläufig „Oxygenide" nannten.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich möchte hierzu bemerken, dass wir probiert haben, ob ein Quecksilbersuperoxyd mit Ozon entstände. Wir haben aber dabei bisher keines erhalten. Dagegen nimmt das Quecksilber bei Ozonbehandlung eine eigentümliche zähe Beschaffenheit an. Worauf das beruht, ob das eine neue Erscheinung oder einfach nur eine ganz triviale Verunreinigung des Quecksilbers mit einem Oxyd ist, darüber kann ich noch nichts sagen.

Ich wollte auch betonen, dass die Theorie der Autoxydationen u. s. w. mit Hilfe intermediärer Superoxyde besonders von Engler, Bach u. a. ausgegangen ist, und dass der Name Holoxyd oder Moloxyd mir nur deshalb für Verbindungen vom Typus des Quecksilberperoxydates, die anorganisch sind, nicht besonders zusagt, weil ich glaube, dass es auch z. B. organische Verbindungen gibt, die ein Gramm-Molekül Sauerstoff angelagert enthalten und die man nicht als Salze charakterisieren kann. Zum Unterschied von diesen wollen wir durch den Namen Peroxydate gerade ausdrücken, dass wir Salze haben und nicht bloss Anlagerungen von 1 Molekül Sauerstoff. Der Name „Moloxyd" oder „Holoxyd" wäre also als allgemeinerer Begriff beizubehalten und der Name „Peroxydate" (etwa in Analogie zu „Chlorate" u. s. w.) würde eine besondere Art derselben, nämlich die Salze des Wasserstoffsuperoxyds bezeichnen.

Professor Euler-Stockholm: Ich möchte noch kurz fragen, ob Professor Bredig Erfahrungen hat über die Beobachtung von Liebermann, dass Platin durch Ozon vergiftet wird. Ich selbst konnte Liebermanns Versuche nur teilweise bestätigen.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich kann nur sagen, dass ich die Versuche jetzt wiederholen lasse; aber es sind ungeheure Schwierigkeiten

bei Platinkolloïdkatalyse, die von Liebermann benutzten Gase genügend zu reinigen. Das Platin wird ja bekanntlich schon durch Spuren von Gasverunreinigungen leicht vergiftet, und über diesen Punkt finden sich bei Liebermann keine Angaben.

Herr A. von Antropoff-Heidelberg: Betreffs der Einführung einer neuen Bezeichnung „Peroxydate" für eine Klasse von Sauerstoffverbindungen möchte ich noch auf folgendes aufmerksam machen. Schönbein hat die Unterscheidung zweier verschiedener Formen des aktiven Sauerstoffs eingeführt, die er Ozon und Antozon nannte. Mit grosser Schärfe unterscheidet er stets die von diesen beiden verschiedenen Sauerstoffformen abgeleiteten Körperklassen als Ozonide und Antozonide, ohne wissen zu können, dass, während die Ozonide richtige Oxyde sind, die Antozonide Verbindungen sein könnten, in welche der Sauerstoff als Anion des Wasserstoffperoxyds eingetreten ist und in den Metallverbindungen als richtiges Anion der Säure Wasserstoffperoxyd enthalten ist, weshalb für diese Körper hier der Name Peroxydate vorgeschlagen wurde.

Wenn ich die Literatur hierauf auch nicht genauer geprüft habe, so glaube ich doch, dass in gleicher Weise sich vom Anion des Wasserstoffperoxyds die Sauerstoffverbindungen ableiten lassen, welche Traube „Holoxyde", Engler „Moloxyde" und Manchot „Primäroxyde" genannt hat.

Herr Professor Ernst Cohen-Utrecht:

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER SILBER UND GOLD.

Meine Herren! Ich möchte versuchen, Ihnen in den mir zugemessenen 20 Minuten einen Eindruck zu geben von einer in Gemeinschaft mit Herrn Dr. J. W. van Heteren ausgeführten Untersuchung, die sich nahe anschliesst an Untersuchungen über Allotropie, welche in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind.

Bei diesen Untersuchungen handelte es sich nicht nur darum, festzustellen, ob vielleicht von bekannten Elementen noch unbekannte, allotrope Formen existenzfähig sind, sondern anderseits auch darum, manche der in der Literatur angegebenen, vermeintlich allotropen Formen näher zu untersuchen und klarzulegen, ob es sich in diesen Fällen wirklich um Allotropie handelt.

In dieser letzteren Richtung liegen Untersuchungen von Julius Thomsen vor, welche schon von etwa 20 Jahren her datieren und welche, wie mir scheint, noch jetzt von ihrem Autor selbst als richtig betrachtet werden, denn in der vor einigen Tagen erschienenen neuen gekürzten Ausgabe seiner thermochemischen Untersuchungen sind diese Untersuchungen wieder unverändert aufgenommen worden.

Es handelt sich darum, dass, falls man eine neutrale Lösung von $AuCl_3$ einerseits behandelt mit SO_2, es sei in Gasform, es sei in Wasser gelöst, oder falls man $AuBr_3$ nimmt und dieses ebenfalls mit SO_2 behandelt, oder dass man ausgeht von $AuBr$, bezw. von $AuCl$ und diesen Stoff ebenfalls mit SO_2 behandelt, man dann nach Thomsen drei verschiedene allotrope Formen des Goldes erhält, welche er durch die Namen Au, $Au\alpha$ und $Au\beta$ unterscheidet.

Diesen Schluss zieht er aus der Beobachtung, dass bei gewissen thermochemischen Vorgängen, welche ich hier der Kürze halber nicht vorführen will, verschiedene Wärmemengen entwickelt werden, und zwar so, dass man sagen kann, dass $Au\alpha = Au + 3210$ g/cal, $Au\beta = Au + 4700$ g/cal.

Ich kann mich in diesem Augenblick nicht dabei aufhalten, wie man nachweisen kann, dass die betreffenden thermochemischen Zahlen nicht genügend begründet sind. Aber ich will darauf hinweisen, dass es, wie Ihnen übrigens bekannt sein dürfte, eine sehr einfache Methode gibt, um die Richtigkeit von Thomsens Angaben näher zu prüfen. Man untersucht die verschiedenen Formen auf ihr elektromotorisches Verhalten, wie es z. B. mittels dieses einfachen Apparates geschehen kann. Man gibt in die vier Schenkel desselben die zu untersuchenden Metallpulver und schüttet eine Goldchloridlösung darüber. Sodann werden die Potentialdifferenzen zwischen je zwei der Pulver in der Poggendorffschen Schaltung gemessen.

Bei dieser Untersuchung hat sich nun herausgestellt, dass, wenn ich z. B. das Gold nehme, welches wir nach Thomsen mit Au bezeichnen, und das auch nach seiner Vorschrift bereitet worden ist, die Potentialdifferenz zwischen dieser Form und den anderen Formen des Goldes von derselben Ordnung ist, wie diejenige zwischen zwei verschiedenen Proben derselben Form.

Dann stellte sich aber ferner heraus — und ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen — dass, wenn man die Arbeit von Thomsen sorgfältig liest, dann eigentlich schon darin ein Passus zu finden ist, der die weitere Schlussfolgerung, dass es sich hier um allotrope Modifikationen handeln könnte, von vornherein ausschliesst. Thomsen sagt nämlich: Durch schweflige Säure wird die Bromidlösung reduziert, wobei sich erst Bromür, dann Gold ($Au\alpha$) bildet. Anderseits sagt er: Eine Lösung von $AuBr$ mit SO_2 behandelt, liefert $Au\beta$, und Sie sehen, dass

diese beiden Mitteilungen im Widerspruch zueinander stehen.

Wie bereits soeben betont wurde, hat sich bei näherer Untersuchung der thermochemischen Daten herausgestellt, dass sich auch dort Fehler eingeschlichen haben, so dass man wohl sagen darf, dass die von Thomsen untersuchten Formen des Goldes sich nur durch den Grad der Verteilung voneinander unterscheiden und dass eine Allotropie nicht vorliegt.

Wenn ich dann der Kürze halber mich hierbei nicht länger aufhalte und zu dem Silber übergehe, so erinnere ich daran, meine Herren, dass die hierauf sich beziehenden Mitteilungen von Berthelot herrühren, welcher etwa vor fünf Jahren sehr ausführliche Mitteilungen in den „Annales de Chimie et de Physique“ gab, worin er berichtet, dass nicht weniger als fünf verschiedene allotrope Formen des Silbers bestehen, welche er in verschiedenartiger Weise dargestellt hatte.

Ich habe diese allotropen Formen (nach Berthelot dargestellt) in diesen Flaschen, und wenn man sie sich ansieht, so könnte man vielleicht den Eindruck erhalten, dass es sich wirklich um verschiedene Modifikationen handelt. Eine dieser Modifikationen z. B. wird dargestellt, indem wir Silberlösungen, sagen wir eine solche von Silbernitrat, mittels eines Gemisches von Essigsäure und Ameisensäure reduzieren; eine zweite Modifikation nach Berthelot ist das Ihnen bekannte Blattsilber, welches man erst auf 500^0 erhitzt hat; eine dritte Modifikation entsteht nach Berthelot, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Kupfer fällt u. s. w. In dem letzten Falle hat sich herausgestellt, dass, falls eine Lösung aus salpetersaurem Silberoxyd mit Kupfer zusammengebracht wird, sich metallisches Silber niederschlägt, dass man aber eine nicht unbeträchtliche Menge Kupfers in fester Lösung hält, was man dadurch z. B. kontrollieren kann, dass es nicht gelingt, mit den bekannten Lösungsmitteln für Kupfer dieses vollständig aus dem gefällten Silber zu entfernen.

Kurz: Wenn man diese Modifikationen in analoger Weise untersucht, wie soeben beim Gold beschrieben wurde, so stellt sich auch hier heraus, dass zwischen den verschiedenen von Berthelot beschriebenen Modifikationen nicht grössere Potentialdifferenzen vorliegen, als zwischen den verschiedenen Teilen eines und desselben Präparates. Mit anderen Worten, dass kein Grund vorhanden ist, um die von Berthelot beschriebenen Formen des Silbers als Allotropieen aufzufassen, wozu noch kommt, dass einige kalorimetrische Versuche, welche er ausführte, indem er die vermeintlichen allotropen Formen in Quecksilber löste, so geringe Temperaturdifferenzen ergeben, dass, wie spezielle Versuche gezeigt haben, man auch von diesen Differenzen nicht viel halten kann. Auch hier vereinfacht sich der Tatbestand wieder und wir können sagen: In diesem Augenblicke kennen wir das Silber nur in einer Form, wobei ich natürlich von den allotropen Formen nach Carey Lea absehen will, die aber wahrscheinlich — sie sind nicht näher untersucht — einem ganz anderen Gebiete angehören.

Ich möchte mir schliesslich einige Bemerkungen erlauben im Anschluss an die ganze Frage der Allotropie. Wie ich vorausgeschickt habe, sind diese Untersuchungen unternommen, um weiter über Allotropie neue Anhaltspunkte zu gewinnen im Anschluss an Untersuchungen, welche früher über die Allotropie des Zinns, des Antimons und einiger anderer Metalle gemacht worden sind und welche demnächst publiziert werden sollen.

Sie könnten nun die Frage aufwerfen: Welchen Wert hat ein eingehenderes Studium in dieser Richtung? Man könnte hierzu sagen: Wir erhalten einen tieferen Einblick in den Sachverhalt an sich, aber man könnte sich auch auf den Standpunkt stellen, dass vielleicht der ganzen Frage eine allgemeinere Bedeutung zukäme, und ich möchte das noch in einigen Worten kurz andeuten. Als seiner Zeit von Mendelejeff das periodische System der Elemente aufgestellt wurde, das sich bekanntlich in dieser Form fassen lässt: Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen der Atomgewichte, da hatte er eigentlich schon von vornherein ausgeschlossen, dass er sich mit denjenigen Fällen befassen würde, in welchen Allotropie vorliegt. Zu dieser Zeit nun, als das periodische System aufgestellt wurde, waren die näher bekannten Fälle, in welchen Allotropie vorhanden ist, nur wenige. Man kann jetzt sagen, dass es eine sehr grosse Anzahl besser studierter Fälle gibt, und ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich vermute, dass, wenn nicht alle, doch eine sehr grosse Anzahl der Elemente Allotropie zeigen werden. Wenn man sich auf diesen Standpunkt stellt, so gerät man sogleich in Schwierigkeiten mit dem periodischen System. Denn sobald ich von „Eigenschaften“ spreche, so muss natürlich angegeben werden, auf welche Modifikation der betreffenden Stoffe sich diese beziehen, und wenn wir der Sache näher auf den Grund gehen, so stellt sich heraus, dass, wenn wir die Eigenschaften bestimmter Modifikationen als Grundeigenschaften nehmen, um daraus das periodische System zu konstruieren, und wir ein anderes Mal eine zweite Modifikation desselben Stoffes wählen, in dem periodischen System nicht unbeträchtliche Verschiebungen des Platzes, den die betreffenden Stoffe einnehmen, stattfinden können.

Ich will, um zu schliessen, nur einige Beispiele nennen. Wenn man z. B. das Zinn herausgreift — man betrachte einerseits die weisse Form, anderseits die graue Form des Zinns —,

so ist der Platz, den das Zinn in dem periodischen System einnimmt, ein anderer, je nachdem, welche Form man zur Qualifikation wählt. Dasselbe tritt z. B. im folgenden Fall ein: Lothar Meyer hat darauf hingewiesen, dass man die dehnbaren und die spröden Elemente so anordnen kann, dass sie im periodischen System zusammengehörige Gruppen bilden. Nun kennen wir aber vom Zinn noch eine dritte Modifikation, eine rhombische Modifikation, die bei etwa 200° in die bekannte weisse Form übergeht. Es hängt also ganz davon ab, wenn ich ein derartiges Material beurteile, mit welcher Modifikation ich rechnen will, und dadurch wird sich der Platz des Zinns im System ändern. Umgekehrt kann ich sagen: Die allgemeine Regel, dass der Platz der dehnbaren Elemente im System ein bestimmter ist, lässt sich nicht aufrecht erhalten, solange man nicht etwas darüber ausgesagt hat, welche Form des betreffenden Stoffes man wählen wird.

Ich habe aber dem Herrn Vorsitzenden soeben versprochen, meine 20 Minuten auf 15 zu kürzen. Ich will das tun und mich in diesem Augenblick also auf die mitgeteilten Andeutungen beschränken.

Diskussion.

Vorsitzender: Ich glaube, nach den so sehr interessanten Ausführungen des Herrn Vorredners muss ich allerdings nachträglich bedauern, dass ich ihn um die Kürzung der Minuten ersucht habe.

Professor Ruff-Danzig: Soweit man bis jetzt verschiedene allotrope Modifikationen der Elemente einer Vertikalreihe des periodischen Systems kennen gelernt hat, befindet sich — sobald man die Reihenfolge der Stabilität dieser Modifikationen gegen Temperaturverschiebungen allein ins Auge fasst — das periodische System sehr gut im Einklang mit diesen verschiedenen allotropen Formen. Nur diese Reihenfolge der allotropen Formen ist ausschlaggebend.

Professor Bredig-Heidelberg: Dann möchte ich aber sagen, es gibt bei verschiedenen Temperaturen verschiedene periodische Systeme, oder man muss das periodische System auf die Temperatur des absoluten Nullpunktes reduzieren.

Professor Cohen-Utrecht: Das einzige Bedenken wäre vielleicht, dass sich vor der Hand unsere Beobachtungen zu einseitig nur mit bestimmten Modifikationen der Elemente befasst haben. Unsere Messungen sind ziemlich nahe zu 0° C. angestellt worden. Betrachten wir verschiedene Fälle, so zeigt es sich, dass die Verzögerungen so gross sind, dass man sehr tief in der Temperatur heruntergehen kann, ohne dass die Modifikationen sich bilden, welche sich bei der betreffenden Temperatur bilden müssen und wenn wir weiter heruntergehen und vielleicht bei viel tieferen Temperaturen die Eigenschaften studieren, wäre es doch sehr gut denkbar, dass wir schliesslich zu stabilen Formen gelangen, deren Eigenschaften ganz bedeutend von den bisher untersuchten abweichen, und wo der Anschluss mit dem jetzt als gültig betrachteten periodischen Systemen ganz verloren geht.

Geheimrat Nernst-Berlin: Aber wenn das Atomvolumen für die verschiedenen Modifikationen zu gleichen Grenzwerten konvergieren sollte, was zunächst allerdings nur eine durch die Guldbergsche Theorie nahegelegte Hypothese ist, so ist es gleichgültig, ob wir stabile oder instabile Modifikationen haben.

Professor Cohen-Utrecht: Was wir bis jetzt von den Atomvolumina der verschiedenen Modifikationen eines selben Elementes wissen, deutet darauf hin, dass sie, je nach der Modifikation, weit auseinander gehen können.

Dr. Roloff-Hagen: Das periodische System bezieht sich auf die Eigenschaften der einzelnen Atome, und da die Modifikationen nur dadurch zu stande kommen, dass die Atome eines Elementes sich zu einem mehr oder weniger polymeren Molekül vereinigen oder, was wahrscheinlicher ist, sich in verschiedener Anordnung kristallinisch aufbauen. Muss man nun, wenn man das periodische System anwendet, natürlich nicht eine oder die andere dieser verschiedenen Vereinigungen von einzelnen Atomen zu Kristallmolekülen berücksichtigen, also die verschiedenen Modifikationen sondern die Eigenschaften des Urbestandteils, des einzelnen Atoms, und dann würde man doch auf einen eindeutigen Wert für jedes Element geführt und man würde gar nicht vor die Frage gestellt, mit welcher von den verschiedenen Modifikationen zu rechnen ist.

Professor Cohen-Utrecht: Sie stellen das als eine Tatsache hin. Ich möchte mir erlauben, darauf hinzuweisen, dass wir hier den Boden der Hypothese betreten; oder sind Ihnen wirkliche Beweise einer derartigen Auffassung bekannt?

Dr. Roloff-Hagen: Ja, z. B. bei Phosphor sind die Modifikationen wohl nicht durch den Polymerisationsgrad der Moleküle, sondern durch die Verschiedenheit der Aneinanderlagerung der Einzelatome im Molekül oder der letzteren im Kristall bedingt. Es ist durch Schenck wahrscheinlich gemacht, dass der rote Phosphor dasselbe Molekulargewicht hat wie der weisse. Ich will diese Frage hier nicht zur Diskussion bringen, doch ist wohl noch in keinem Falle nachgewiesen, dass die Verschiedenheit der Modifikationen eines Elementes auf Polymerisation

beruhen muss, so wenig wie das Gegenteil, dass die Modifikationen nur in der verschiedenen Anordnung der Einzelmoleküle begründet sind.

Professor Cohen-Utrecht: Ja, aber sicher ist es jedenfalls nicht.

Dr. Roloff-Hagen: Es ist auch ganz belanglos, welche der beiden Möglichkeiten für den Unterschied der Modifikationen zutrifft. Wenn man berücksichtigt, dass das periodische System sich nur auf die Eigenschaften des freien einzelnen Atoms und nicht auf die im Molekül oder im Kristallgefüge veränderten, und zwar bei den einzelnen Modifikationen in verschiedener Weise veränderten Eigenschaften des Atoms bezieht, so wäre man gar nicht vor die Frage gestellt, eine oder die andere Modifikation im periodischen System einführen zu müssen.

Herr Prof. Dr. R. Abegg-Breslau:

DIE SELBSTZERSETZUNG DER NITRITE UND EIN DABEI AUFTRETENDES GLEICHGEWICHT.

(Nach Versuchen von H. Pick[1].)

Bei der Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von $AgNO_2$ stiessen wir auf eine Selbstzersetzung, bei der metallisches Silber auftritt und Nitrat entsteht. Ihre Verfolgung ergab, dass sie für das gesamte Verhalten der Nitrite von allgemeiner Bedeutung ist. Es wurde festgestellt, dass sie gemäss der Formel

$$2\,AgNO_2 = AgNO_3 + Ag + NO \qquad (1)$$

verläuft, und dass sie in geschlossenem Raume zu einem Gleichgewicht mit NO-Drucken führt, die durch die Konzentrationen der beteiligten Stoffe bedingt werden.

In $AgNO_2$ gesättigter Lösung stellte sich bei einem Versuch ein

bei 55^0: NO-Druck 4,28 Atm.
" 65^0: NO- " 6,29 "
wieder abgekühlt auf 55^0: NO- " 4,28 "

(Einstellungsgeschwindigkeit etwa zehn Tage bei 55^0.)

Das Gleichgewicht ist also umkehrbar, und man kann somit auch Nitrat durch NO unter geeignetem Druck in Nitrit verwandeln. Die Massenwirkungskonstante k gemäss der (1) entsprechenden Ionengleichung

$$Ag^{\cdot} + 2\,NO_2' \rightleftarrows Ag + NO + NO_3' \qquad (2)$$

ist

$$k = \frac{p_{NO}\cdot(NO_3')}{(Ag^{\cdot})\cdot(NO_2')^2} = \frac{p_{NO}\cdot(Ag^{\cdot})\cdot(NO_3')}{L^2},$$

oder

$$k' = k\cdot L^2 = p_{NO}\cdot(Ag^{\cdot})\cdot(NO_3'), \qquad (3)$$

wenn das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits $(Ag^{\cdot})\cdot(NO_2') = L$ für die $AgNO_2$-gesättigten Lösungen eingesetzt wird.

Die Bestimmung bei 55^0 ergibt für

$$k' = 0{,}081.$$

Die der Formel entsprechende Beeinflussung des Gleichgewichts durch Nitrat wurde in einer Lösung von 0,25 n. KNO_3, mit $AgNO_2$ gesättigt, festgestellt. Nach etwa 14tägigem Erhitzen stellte sich konstant ein

bei 55^0 der NO-Druck 3,64 Atm.,

woraus sich berechnet:

$$k' = 0{,}089.$$

Setzt man für L_{55^0} den nach anderweitigen Versuchen wahrscheinlichen, jedenfalls aber von dem richtigen nicht stark abweichenden Wert $0{,}66\cdot 10^{-3}$ in (3) ein, so wird mit $k' = 0{,}085$ (als Mittelwert)

$$k = 1{,}9\cdot 10^5.$$

Die Triebkraft (freie Energie) der Reaktion (2) ist also für die Konzentrationseinheit der Reaktionsteilnehmer

$$RT \ln k = 0{,}34 \text{ Volt.} \qquad (4)$$

Die Reaktion kann man elektrochemisch auffassen als gekoppelt aus der Reduktion:

$$Ag^{\cdot} \longrightarrow Ag, \qquad (a)$$

und der äquivalenten Oxydation:

$$2\,\overset{III}{NO_2'} \longrightarrow \overset{V}{NO_3'} + \overset{II}{NO}. \qquad (b)$$

In (a) wird ein $+F$ frei, in (b), wo zwei dreiwertige N (= 6 Valenzen) in ein fünfwertiges und ein zweiwertiges N (= 7 Valenzen) übergehen, wird ein $+F$ verbraucht.

Die Vorstellung wird realisiert durch eine galvanische Kombination:

$$Ag_{\text{met.}} \left| \text{1 n. } Ag^{\cdot}\text{-Lösung} \right| \begin{matrix}\text{1 n. } NO_3'\text{-Lösung} \\ \text{1 n. } NO_2'\text{-Lösung} \\ \text{1 Atm. } NO\text{-Druck}\end{matrix} \left| Pt \right. = 0{,}34 \text{ Volt.}$$

$$\longleftarrow$$

Da die Gesamttriebkraft gemäss (4) = 0,27 Volt in der durch den Pfeil angegebenen Stromrichtung ist, wo $Ag^{\cdot}$ zu Ag reduziert und $2\,NO_2'$ zu $NO_3' + NO$ oxydiert wird, und da das elektrolytische Potential (allerdings bei etwa 25^0)

$$\varepsilon_h\,(Ag \longrightarrow 1 \text{ n. } Ag^{\cdot}) = -0{,}77 \text{ Volt}$$

beträgt, so ergibt sich das Potential für etwa 55^0)

$$\varepsilon_h\,(2\,\underset{(1\text{ n.})}{NO_2'} \longrightarrow \underset{(1\text{ n.})}{NO_3'} + \underset{(1\text{ Atm.})}{NO}) = -0{,}43 \text{ Volt}$$

---

1) Genaueres über die Versuche und Berechnungen siehe in der Breslauer Dissertation von H. Pick 1906, sowie demnächst in Zeitschr. f. anorg. Chemie.

oder für beliebige Konzentrationen

$$\varepsilon_h (2 NO_2' \rightarrow NO + NO_3') = = -0{,}43 - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{NO} \cdot (NO_3')}{(NO_2')^2}. \quad (5)$$

Die Oxydations-, resp. Reduktionskraft von Nitrit beim Uebergang in Nitrat und NO liegt also ziemlich in der Mitte zwischen der sauren H_2- und der sauren O_2-Elektrode.

Der Zerfall von Nitrit in die höhere (NO_3') und niedere (NO) Oxydationsstufe kann sich gemäss dem Potential nur gegenüber leicht reduzierbaren, also edlen Metallen durchsetzen; dem entspricht die Erfahrung, dass die Nitrite der Edelmetalle (z. B. Co^{III}, Pt) unbeständig sind, resp. nicht isoliert werden können.

Die weitere Erfahrung, dass durch Nitritüberschuss oder in Gestalt von Doppelsalzen Beständigkeit auch in diesen Fällen eintritt, erklärt sich aus der starken Komplexbildung, wodurch die Metallionen stark verringert, also schwerer reduzierbar, das Metall gewissermaassen unedler wird.

Die Frage, ob durch die Reduktionskraft des Nitritzerfalls das in wässeriger Lösung stets vorhandene $H^{\cdot}$ zu H_2 reduzierbar ist, wird durch den Potentialwert (5) dahin beantwortet, dass H_2 von Atmosphärendruck nicht entstehen kann. Dagegen könnte er mit äusserst kleinem Partialdruck (etwa 10^{-24} Atm. aus neutraler Lösung) entladen werden, und wenn das Fortdiffundieren unbehindert ist, so könnte auch diese Zersetzung merkbar werden, zumal sie dadurch wirksam unterstützt wird, dass das hemmend wirkende Reaktionsprodukt NO in offener Lösung durch Diffusion und Oxydation ebenfalls fortgeschafft wird. Dadurch erklärt sich die Beobachtung, dass die ursprünglich neutralen Lösungen der Alkalinitrite allmählich basisch werden (Pseudohydrolyse). Wegen der nicht unerheblichen Stärke der HNO_2 ($k = 5 \cdot 10^{-4}$) ist eine Hydrolyse gewöhnlicher Art in nachweisbarem Betrag nicht denkbar.

Herr Dr. H. Siedentopf:

ÜBER EIN NEUES PHYSIKALISCH-CHEMISCHES MIKROSKOP (MIKROSKOPIE BEI HOHEN TEMPERATUREN).

(Mitteilung aus der Optischen Werkstätte von Carl Zeiss, Jena.)

Gegenüber den in den letzten Jahren ausgearbeiteten neuen Methoden mikroskopischer Forschung (Mikrophotographie mit ultraviolettem Lichte und Beobachtungen von ultramikroskopischen Teilchen), welche die Beobachtungen bei Zimmertemperatur oder bei nur wesentlich gesteigerter Temperatur (bis etwa 60° hinauf) beibehalten, finden sich auch Ansätze einer Fortbildung in anderer Richtung, der Ausdehnung der Beobachtungen auf wesentlich gesteigerte Temperaturen. Es gehören hierher das von O. Lehmann konstruierte Kristallisationsmikroskop, das Mikroskop von Doelter zur Untersuchung von Gesteinschmelzen u. a. Unter diesen Umständen nahm die Firma Carl Zeiss, Jena, in ihr Arbeitsprogramm die Aufgabe auf, handliche und sicher funktionierende Einrichtungen für genaue mikroskopische Beobachtungen bis zu sehr hohen Temperaturen hinauf zu schaffen.

Es liegt nahe, dass das ganze Problem nicht in einheitlicher Weise gelöst wird, da sich bei sehr starker Erwärmung der Präparate (z. B. bei Weissglut) wesentliche Aenderungen in der mikroskopischen Anordnung nicht umgehen lassen, wohl aber können diese bis zu einer beträchtlichen Temperatursteigerung hinauf (annähernd 700°) vermieden werden, ja es bietet sich im letzteren Falle die Möglichkeit, alle notwendigen neuen Teile derart zu konstruieren, dass sie vorhandenen Mikroskopen angefügt werden können und diese so zur Beobachtung stark erwärmter Präparate (bis zur Grenze von annähernd 700 bis 800° hinauf) ebenso brauchbar machen, wie für die Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei Weissglut stört die intensive Eigenstrahlung der Substanz (vergl. Doelter). Man kann dieselbe aber in sehr einfacher Weise unschädlich machen, indem man im Mikroskopfokus das Bild einer solchen Lichtquelle entwirft, welche merklich höhere Temperatur besitzt als das zu untersuchende Präparat, so dass die Qualitäten des Bildes im durchfallenden Lichte im wesentlichen erhalten bleiben; beispielsweise ist das Verhältnis der spezifischen Intensitäten eines Objektes von etwa 1100° zu der des Kraters einer Gleichstrombogenlampe von 3500° wie

$$\left(\frac{1100 + 273}{3500 + 273}\right)^4 = \frac{1}{57}.$$

Die für subjektive Beobachtungen zu hohe Gesamtintensität, welche bei dieser intensiven Beleuchtung auftritt, wird am einfachsten dadurch abgeschwächt, dass man auf den Analysator des Mikroskops einen zweiten setzt und durch Drehung gegen den ersten die Helligkeit passend abdunkelt.

Während für die höchsten Temperaturen die Verwendung elektrischer Oefen als Heizquelle neben der Heizung durch Gase vorbehalten bleibt, ist bei der Einrichtung für mittlere Tem-

peraturen auf die Verwendung der Elektrizität als Heizquelle verzichtet worden, denn es lässt sich mit einem Gasluftbrenner eine genügend hohe und gleichmässige Erwärmung hervorbringen und ferner erschien dieser als die einfacher zu handhabende Konstruktion. Sie ist in dem Gasheizkondensor verwirklicht worden (vergl. Druckschrift M. 192 von Carl Zeiss, Jena).

Dieser besteht im wesentlichen aus einem dreh- und ausklappbaren Polarisator mit Skala zum Ablesen der Stellung der Polarisationsebene, aus einer Kondensorlinse mit Irisblende und dem doppelt feinregulierbaren und ausklappbaren Mikrogasbrenner. Der Heizkondensor wird an Stelle des gewöhnlichen Kondensors in die Schiebhülse des Abbeschen Beleuchtungsapparates eingeschoben.

Während er das Präparat von unten heizt, ist ihm nach dem Vorgang von O. Lehmann eine Luftkühlvorrichtung, welche sich um den Fuss des Oberteils des Mikroskopstativs legt, und welche das Präparat von oben her mit zwei Blasröhren kühlt, zugeordnet. Durch das Zusammenwirken beider ist es möglich, im Präparate innerhalb des Gesichtsfeldes für lange Zeit eine gleichmässige Temperaturverteilung derart zu erzielen, dass sich in der Mitte ein Temperaturmaximum erhält, welches nach den beiden Seiten hin gleichmässig abnimmt. Unter Umständen lassen sich auf diese Weise im Präparat zwei verschiedene Phasen mit ihrer Uebergangszone gleichzeitig bequem sichtbar machen.

Dem dreh- und ausklappbaren Polarisator entspricht am Tubus des Mikroskops über dem Objektiv ein dreh- und ausklappbarer Analysator, gleichfalls mit Skala zum Ablesen der Drehung verbunden und unter ihm eine gesonderte Drehvorrichtung mit Teilkreis für ein Gipsblättchen. Das Objektiv muss bei höheren Temperaturen über etwa 200° gekühlt werden; dem Zwecke dient eine Wasserkühlvorrichtung für das Objektiv. Eine zentrale Dunkelfeldblende im Objektiv gewährt in Verbindung mit der Irisblende der Kondensorlinse die bequeme Möglichkeit, zur Beobachtung der Präparate bei Dunkelfeldbeleuchtung. Die Mikroskoptische bieten für die erhitzten Präparate keine geeignete Auflagefläche. Es werden daher nach dem Vorgange von O. Lehmann einfache Tische mit Spitzen zum Auflegen des Präparates benutzt, welche dem Mikroskoptisch angefügt werden.

Fig. 217. Einfaches Kristallisationsmikroskop nach O. Lehmann.

Fig. 218. Neues physikalisch-chemisches Mikroskop (Mikroskopie bei hohen Temperaturen in polarisiertem Lichte).

Diese Tische sind auch mit den nötigen Einrichtungen zur Elektrolyse der Präparate versehen.

In Fig. 217 ist ein nach diesen Prinzipien konstruiertes einfaches Heizmikroskop abgebildet, das im wesentlichen zum subjektiven Studium der Erscheinungen an flüssigen Kristallen dienen soll (Preis komplett 480 Mk.). Die sämtlichen Nebenteile sind derart konstruiert, dass sie zu dem neuen einfachen ergänzbaren Laboratoriumsstativ *V* von **Carl Zeiss** nachbezogen werden können.

In Fig. 218 ist das neue vervollkommnete Mikroskop für physikalisch-chemische Untersuchungen bei höheren Temperaturen im polarisierten Lichte abgebildet. Die Präparate können mit diesem Stativ nicht nur in bequemer Weise subjektiv beobachtet, sondern auch in Projektion vorgeführt werden. Der Okularauszug wird hierbei durch einen neigbaren Projektionsspiegel ersetzt, das Mikroskop wird auf die hochstellbare Fussplatte des Tisches mit der optischen Bank, wie sie im allgemeinen bei der Mikroprojektion Verwendung findet, gestellt (Fig. 219).

Zur Beleuchtung dient eine 20 bis 30 Ampère-Bogenlampe. Als Beleuchtungssystem genügt ausser der nicht-sphärischen Beleuchtungslinse des Gasheizkondensors eine dünne Beleuchtungslinse mit Irisblende, welche am besten durch Deformation sphärisch korrigiert wird. In Verbindung mit der gleichfalls nichtsphärischen Beleuchtungslinse des Gasheizkondensors gewährt sie eine genügend grosse Helligkeit des Projektionsbildes auch dann, wenn sich das doppeltbrechende Präparat zwischen gekreuzten Nikols befindet.

Fig. 219. Einrichtung zur Mikroprojektion (bis zu 1000 facher Vergrösserung) erhitzter Präparate (bis zu 700 bis 800°) in polarisiertem Lichte.

Die Einrichtung kann leicht vervollständigt werden zu einer solchen für Momentmikrophotographie bei gleichzeitiger, subjektiver Beobachtung des Präparates. In diesem Falle wird zwischen Objektiv und Projektionsspiegel ein Rohr eingeschaltet, welches eine unter 45° zum Strahlengang geneigte Planparallelplatte enthält, die ihr Licht auf ein seitlich angebrachtes Fernrohr wirft. Das Fernrohr ist auf Unendlich eingestellt. Das Mikroskop wird so fokussiert, dass das Bild im Fernrohr deutlich erscheint, so dass die Planparallelplatte zu störenden Doppelbildern keinen Anlass geben kann. Dem Projektionsspiegel gegenüber wird die grosse mikrophotographische Kamera, mit geeignetem Projektionsobjektiv versehen, aufgestellt. Als Kassette

kann eine Wechselkassette Verwendung finden, die es gestattet, eine Reihe von Aufnahmen schnell hintereinander zu machen.

Die geschilderten Einrichtungen können in erster Linie zur Beobachtung der Erscheinungen an flüssigen Kristallen nach O. Lehmann dienen, da die hierbei benötigten Temperaturerhöhungen innerhalb der oben besprochenen Grenzen liegen. Auch die neuerdings von Lehmann beschriebenen Versuche über die gleichsam lebenden Kristalle des von Vorländer hergestellten Parazoxyzimmtsäureäthylesters können mit ihnen in überraschend schöner Weise subjektiv und objektiv vorgenommen und insbesondere Momentphotographieen während der mikroskopischen Beobachtung gemacht werden.

Ein nach demselben Prinzip gebauter Heizapparat findet bei der Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen bei höheren Temperaturen Verwendung (Fig. 220). Da hier nicht im durchfallenden Lichte beobachtet wird, bedarf es des Polarisators und der Beleuchtungslinse im Heizapparat nicht. Dagegen ist hier nicht nur das Beobachtungsobjektiv, sondern auch das zur Beleuchtung dienende Mikroskopobjektiv zu kühlen.

Die Temperaturmessung geschieht mittels kurzer geeichter Thermoelemente, deren Enden durch auf dem Mikroskoptisch befindliche Polklemmen führen, welche durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Es ist auch ein leichtes, bei Präparaten, welche zwischen Objektträger und Deckglas mikroskopisch untersucht werden, mittels dieser Thermoelemente einwandfreie Temperaturmessungen zu machen, wenn man den Kunstgriff benutzt, Draht und Lötstelle breit zu hämmern, so dass ihre Dicke kleiner als 0,1 mm wird.

(Weitere Mitteilungen folgen später.)

Fig. 220. Ultramikroskop (ohne Beleuchtungsapparat) mit Mikrobrenner.

II. Sitzung am Dienstag, den 22. Mai, vormittags 9 Uhr, im grossen Auditorium des chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule.

Herr Dr. R. Luther-Leipzig:

RÄUMLICHE FORTPFLANZUNG CHEMISCHER REAKTIONEN.

Wie bekannt, pflanzt sich ein Reiz, den ein Nerv an seinem Ende erhält, mit einer gewissen, endlichen, keineswegs übertrieben grossen Geschwindigkeit, nämlich von etwa 50 m pro Sekunde in diesem Nerv fort. Die Art und Weise dieser Fortpflanzung ist zur Zeit noch nicht aufgeklärt. Es hat aber nicht an Versuchen gefehlt, diese Aufklärung zu schaffen oder zum mindesten auf Grund bekannter Erscheinungen ein plausibles Bild von den Vorgängen im Nerv zu konstruieren. Meist hat man hierzu elektrische Vorrichtungen herangezogen: Parallell und hintereinander geschaltete Selbstinduktionen und Kapazitäten. Ich will indessen nur auf die nichtelektrischen Erklärungsversuche eingehen, bei denen die Entstehung von Potentialdifferenzen eine sekundäre Erscheinung ist. Soweit mir bekannt, hat der kürzlich verstorbene Universalgelehrte Herbert

Spencer zuerst auf die Analogie einer Reizfortpflanzung mit der sich fortpflanzenden Umwandlung einer metastabilen festen Form in eine stabile hingewiesen. Ostwald hat später die Auslösung einer überkalteten Schmelze und die Fortpflanzung der Kristallisation zum Vergleich herangezogen. Die Erscheinung ist allbekannt: Wird ein Rohr mit einer überkalteten Schmelze, etwa von Thiosulfat, an einem Ende mit einer Spur festem Thiosulfat geimpft, so pflanzt sich die Kristallisation allmählich durch das ganze Rohr fort. Nun sind aber Nerven weder vor, noch nach der Erregung feste Gebilde, und es fragt sich, ob auch in flüssigen, homogenen Systemen derartige Fortpflanzungen möglich sind.

Vor mehreren Jahren haben Herr Schilow und ich gesprächsweise diese Möglichkeit diskutiert und auch einige vorläufige Versuche angestellt. Ich will Ihnen einen derartigen Versuch vorführen, bei dessen Vorbereitung mir Herr cand. Meinecke behilflich war. (Demonstration[1].)

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist klein — einige Centimeter pro Stunde, wie auch die Theorie erwarten lässt. Es steht aber prinzipiell nichts im Wege, beliebig grosse Geschwindigkeiten zu erhalten, denn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (V) wird durch die Formel:

$$V = a\sqrt{K \cdot D \cdot C}$$

ausgedrückt, wo a ein Zahlenfaktor, D ein Diffusionskoëffizient, C eine Konzentration, K eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist. Wenn letztere genügend gross wird, wird es auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Während die Grenze rot-weiss sich hier langsam verschiebt, möchte ich einige Erläuterungen geben. Wenn man die eigentliche Ursache der Fortpflanzung der Kristallisation untersucht, so gelangt man alsbald zum Schluss, dass es autokatalytische Vorgänge sind, die sich im homogenen Medium fortpflanzen müssen.

Wählen wir als Beispiel die autokatalytische Zersetzung alkylschwefelsaurer Salze, und stellen wir uns ein Rohr mit einer Methyl- oder Aethylsulfatlösung vor. Um Konvektion zu verhindern, sei die Lösung gelatiniert.

Die neutralen Alkylsulfate sind in wässeriger Lösung sehr beständig, spalten aber (langsam) Schwefelsäure ab, wenn die Lösung sauer gemacht wird. Bringe ich nun an das Ende des Rohres etwas Säure, so tritt unter dem katalytischen Einfluss der H-Ionen Hydrolyse ein; es entstehen neue H-Ionen, diese diffundieren nach rechts, bewirken hier die Entstehung neuer Säure, und so pflanzt sich die Zersetzung allmählich durch das Rohr fort.

Die Auswahl der brauchbaren Reaktionen ist zur Zeit nicht sehr gross, denn wir kennen überhaupt nicht allzu viel autokatalytische Vorgänge. Zudem muss die Reaktion mit einer Farbänderung verknüpft sein, um die Fortpflanzung mit dem Auge beobachten zu können.

Im gewählten Beispiel eines äthylschwefelsauren Salzes kann man hierzu irgend einen Indikator, etwas Lackmus, benutzen, dessen Farbänderung den Fortschritt des H-Ions anzeigt. Ein anderes Beispiel ist die von Eckstädt studierte Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff. Salpetrige Säure oder NO wirkt als Zündmitttel. Erstere reagiert rasch mit Jodwasserstoff und wird hierbei zu NO reduziert, welches durch Reaktion mit der Salpetersäure neue Mengen HNO_2 erzeugt u. s. f.

Ein ferneres Beispiel sind die autokatalytischen Reduktionen der Permangansäure, von denen insbesondere die Reaktion mit Oxalsäure durch die Untersuchungen von Harcourt und Esson, Schilow und Skrabal in ihrem Schema weitgehend aufgeklärt ist. Bei der Reaktion entsteht $Mn^{\cdot\cdot}$, welches — wie Hempel zuerst feststellte — die Reduktion des Permanganats beschleunigt und so die Fortpflanzung bewirkt. Die Reaktion zwischen $KMnO_4$ und Oxalsäure ist auch zur Demonstration gewählt.

Endlich bieten die autokatalytischen Reduktionen der Halogensauerstoffsäuren vom Typus HXO_3, insbesondere die von Schilow untersuchte Bromsäure, gutes Material. Bromsäure ist in schwach saurer Lösung gegen zahlreiche Reduktionsmittel, z. B. arsenige Säure, sehr träge. Dagegen reagiert Bromsäure sehr rasch mit Bromion — nach dem wohl für alle Halogensauerstoffsäuren gemeinsamen Schema:

$$HBrO_3 + HBr \rightarrow HBrO_2 + HBrO,$$
$$\text{resp. } BrO_2 + {}^1/_2\, Br_2 + H_2O.$$

Sobald man daher eine Spur Bromion zum angesäuerten Gemenge von Bromat und Arsenit zufügt, tritt diese Reaktion ein, Die primär entstehenden, sehr rasch oxydierenden Stoffe werden von der arsenigen Säure zu Bromion reduziert, dieses vergrössert noch mehr die Reaktionsgeschwindigkeit, diffundiert in die Nachbarschichten, und so pflanzt sich die Reaktion fort.

[1]) Es wurden gleiche Volumina folgender Lösungen gemischt: A. $^1/_{12}$ Mol $H_2SO_4 + {}^1/_{12}$ Mol $C_2O_4H_2$ im Liter. B. $^1/_{125}$ Mol $KMnO_4$ im Liter. Werden bei der Herstellung der Lösungen reduzierende Stoffe nach Möglichkeit ausgeschlossen, so kann sich die Mischung bei Zimmertemperatur bis über 30 Minuten unverändert halten. Nach dieser Zeit tritt ziemlich rasche Entfärbung ein. Die frisch hergestellte Mischung wurde in ein gut sterilisiertes Röhrchen von ovalem Querschnitt gefüllt und vorsichtig mit einigen Tropfen des durchreagierten Gemenges überschichtet. Die Grenze zwischen der unteren (roten) und oberen (farblosen) Flüssigkeit wurde durch einen über das Röhrchen geschobenen Drahtring markiert. Das Röhrchen wurde projiziert, wodurch die allmähliche Verschiebung der Farbgrenze in das rote Gebiet hinein demonstriert werden konnte.

Ein Zusatz von etwas Indigokarmin lässt die Fortpflanzung dem Auge sichtbar erscheinen.

In allen diesen Fällen tritt räumliche Fortpflanzung eines Vorganges ein, und es ist nicht unmöglich, dass die Reizfortpflanzung im Nerv auf einer ähnlichen Ursache beruht. Trotzdem es sich nur um eine mögliche Erklärung handelt, so lohnt es sich vielleicht doch, zu zeigen, dass auch in mancherlei Nebenumständen Analogie besteht. Da wäre zunächst zu erwähnen, dass ein Nerv vorübergehend erschöpft ist, wenn er einen Reiz fortgepflanzt hat. Er bedarf einer gewissen Zeit, um sich zu erholen, zu erneuern — was dafür spricht, dass ein chemischer Vorgang stattgefunden hat. Für das Stattfinden eines chemischen Vorganges spricht auch der Umstand, dass sowohl im Nerv wie im Reagenzglas die Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung verringert wird.

Auch für die sogen. „Reizschwelle" findet sich im Reagenzglas ein Analogon. Wählen wir als Beispiel die Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3$. Um die Lösung vom autokatalytisch wirksamen Br' zu befreien, habe ich manchmal die Lösungen durch Sättigen mit $AgBrO_3$ sterilisiert und so das Br' nach Möglichkeit als $AgBr$ gebunden. Die Lösung enthält aber dann, wenn auch nur wenig $Ag^{\cdot}$. Wenn demnach bei der Reizung zu wenig Br' verwendet wird, so wird es sofort durch $Ag^{\cdot}$ als $AgBr$ gebunden und unschädlich gemacht. Es bedarf mithin eines gewissen Minimalreizes, um die Fortpflanzung hervorzurufen. Anderseits können mehrere rasch aufeinanderfolgende, an sich zu schwache Br-Reize das Silber verbrauchen, die Empfindlichkeitsschwelle herabsetzen und eine Fortleitung hervorrufen. Aehnliches beobachtet man beim Nervenreiz.

Auch das Unspezifische der Reizbarkeit des eigentlichen Nerves im Gegensatz zu der auswählenden Reizbarkeit der sensiblen Nervenendigungen findet sich an unserem Nervenmodell wieder. Während unser Permanganat-Oxalsäure-Nerv durch jedes Reduktionsmittel, welches mit Permanganat reagiert, gereizt wird, könnten wir ihn zu einem spezifischen Gesichtsnerven umgestalten, wenn wir das Permanganatrohr in einen Kolben mit Ferrioxalat münden liessen. Beim Belichten dieses Kolbens entsteht Ferrooxalat, welches mit Permanganat reagiert und eine Reizfortpflanzung bewirkt.

Es liesse sich noch mancherlei anführen, es lässt sich eine chemische Theorie des Gedächtnisses konstruieren, doch ich will zum Schluss nur noch auf eine andere Analogie hinweisen. Die autokatalytischen Vorgänge haben — wie wohl ohne weiteres ersichtlich ist — grosse Aehnlichkeit mit Explosionen. Hier wie dort Zündung von einem Punkt aus. Hier wie dort zuerst geringe, dann zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit, die nach Ueberschreitung eines Maximums wieder abnimmt, in dem Maasse, wie die ursprünglichen Stoffe verbraucht sind. Man kann in diesem Sinne von isothermen Explosionen reden und sogar die autokatalytische Reaktion zwischen H_2O_2 und Permanganat, bei der sich O_2 entwickelt, zur Konstruktion einer isothermen Pistole benutzen. Doch das ist Spielerei.

Praktisch weit wichtiger scheint mir folgender Umstand. Von Nernst ist kürzlich mit Nachdruck auf die grosse Bedeutung der vollständigen Beherrschung der Explosionsvorgänge für die Theorie und Praxis der Gasmotoren hingewiesen worden. Dasselbe hörten wir gestern für die fortschreitende Explosion der Sprengstoffe aus dem Munde von Herrn Professor Will. Die rechnerischen Schwierigkeiten sind bei anisothermen Explosionen ausserordentlich gross. Ich glaube daher, dass das Studium der Teilvorgänge, also die von Bredig begonnene Untersuchung adiabatischer Vorgänge einerseits, das von mir und Herrn Meinecke begonnene Studium der isothermen Reaktionsfortpflanzung im homogenen Medium anderseits als Vorstufen zur Kenntnis des zeitlichen Verlaufes von Gas- und Sprengstoffexplosionen dienen können.

Ich glaube daher, dass unseren im Gange befindlichen Versuchen auch eine gewisse praktische Bedeutung zukommen kann.

Diskussion.

Dr. Brode-Ludwigshafen a. Rh.: Wenn Rost katalytisch auf die Oxydation des Eisens wirkt, so würde auch diese praktisch sehr wichtige Reaktion zu den von dem Herrn Vortragenden behandelten Vorgängen gehören.

Professor Luther-Leipzig: Ich habe absichtlich heterogene Reaktionen ausgeschlossen. Solche gibt es noch ziemlich viele, z. B. Auflösung von Kupfer in einer salpetrigsäurefreien Salpetersäure, die Aktivierung von passivem Eisen in einer passenden Lösung durch Berührung mit einem aktiven Eisendraht und andere Beispiele. Aber es handelt sich für mich gerade darum, vollkommen homogene Medien zu haben.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich möchte mir noch eine Anfrage erlauben. Ich darf vielleicht darauf hinweisen, dass die Physiologen geradezu nach Möglichkeiten gesucht haben, die schnelle Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Nervenreize zu erklären, und man hat hingewiesen auf die Analogie mit den Explosionsvorgängen. Dies ist aber offenbar ein ganz anderer Vorgang, weil bei Explosionen die Fortpflanzungsgeschwin-

digkeit durch den Umweg über die hohen Temperaturen erfolgt, während der Vortragende ja gerade die Wichtigkeit der isothermen Fortpflanzungsgeschwindigkeit betont hat, die offenbar im Nerv anzunehmen ist. Nun fürchte ich allerdings, es wird nicht möglich sein, auf diesem Wege zu so grossen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu kommen, wie die Physiologen sie hier gebrauchen. Ich erinnere daran, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nervenreizes etwa 30 m per Sekunde (Zuruf: 50!) ist; das gibt pro Stunde, was ja geläufiger ist, etwa 100 bis 130 km, also mehr als Blitzzugsgeschwindigkeit.

Nun aber haben wir gesehen, dass wir bei dem schönen Versuch, den Sie (zum Vortragenden) zeigten, eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer ganz anderen Grössenordnung hatten, sagen wir den hunderttausendsten Teil oder den millionstel Teil jener Geschwindigkeit. Ich möchte nun den Herrn Redner fragen — und ich glaube, das ist vielleicht der springende Punkt —, ist es möglich, wirklich auf so grosse Fortpflanzungsgeschwindigkeiten auf diesem Wege zu kommen?

Professor Luther-Leipzig: Im Prinzip selbstverständlich, experimentell kaum, denn im allgemeinen wächst die „Wackeligkeit", d. h. die freiwillige Zersetzlichkeit der Lösung gleichmässig mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Für einen autokatalytischen Vorgang zweiter Ordnung gilt die Formel, die ich hier angeschrieben habe. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v ist gleich $a\sqrt{K \cdot D \cdot C}$. a ist ein Zahlenfaktor, der zwischen 2 und 10 liegt und unabhängig von den Dimensionen ist. Die Diffusionskonstante D kann man nicht wesentlich vergrössern, die Konzentration C kann man ebenfalls nicht wesentlich vergrössern. Aber die Geschwindigkeitskonstante K der autokatalytischen Reaktion kann im Prinzip beliebig grosse Werte haben. Der Möglichkeit, dass wir ausserordentlich geschwinde autokatalytische Reaktion benutzen und dass die Nerven gerade solche für ihre Zwecke nutzbar gemacht haben, steht mithin nichts im Wege.

Geheimrat Nernst-Berlin: Von wem ist diese Formel abgeleitet?

Professor Luther-Leipzig: Von mir.

Geheimrat Nernst-Berlin: Aber sie ist noch nicht veröffentlicht?

Professor Luther-Leipzig: Nein, sie ist eine einfache Konsequenz der entsprechenden Differenzialgleichung.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich kann es, offen gesagt, nicht einsehen, dass man zu so grossen Geschwindigkeiten gelangt. Aber mit um so grösserem Interesse wird man der ausführlichen Arbeit entgegensehen.

Professor Luther-Leipzig: Ich möchte bemerken, dass wir experimentell ganz sicher nicht zu sehr grossen Geschwindigkeiten gelangen werden, denn es hat sich immer herausgestellt: je grösser man K wählt, desto wackeliger wird der Versuch, um so leichter zündet das Gemenge von selbst. Man wird sich voraussichtlich auf verhältnismässig langsame Reaktionen und geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeiten beschränken müssen.

Geheimrat Nernst-Berlin: Man wird eben doch für die Physiologie vielleicht mehr auf die Kristallisationsgeschwindigkeit hinweisen müssen. Da haben wir den anisothermen Vorgang, der offenbar beliebig rasch erfolgen kann, aber wie Sie (zum Vortragenden) ja betont haben, im heterogenen System.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich möchte noch erwähnen, dass vielleicht auch ein anderer Erklärungsversuch der Nervenleitung möglich ist — er existiert, glaube ich schon —, nämlich, dass es sich doch im wesentlichen um elektrische Erscheinungen an (nach Ostwald vielleicht nur für gewisse Ionen durchlässigen) Oberflächen bei der Sache handelt. Nur dürften sich vermutlich — z. B. Bernstein in Halle a. S. hat ja viel damit gearbeitet und Boruttau in Göttingen u. a. — Aenderungen der Oberflächenspannung und damit gekoppelte Aenderungen des Polarisationszustandes an dieser Oberfläche daran anschliessen. Die Ausgleichung elektrischer Potentialdifferenzen, falls sie nur durch gewöhnliche Leitung geschähe, würde zu schnell eintreten. Wenn es aber Oberflächenspannungsänderungen allein wären, so würden diese sich als Oberflächenwellen vielleicht wohl viel zu langsam fortpflanzen. Dagegen, wenn eine elektrische Polarisation an gewissen Oberflächen eintritt und gleichzeitig zu dieser elektrischen Polarisation eine bestimmte Kapazität dieser Oberflächen hinzutritt, so vermute ich doch, dass man bei bestimmten Grössenordnungsverhältnissen zu etwas Aehnlichem käme. Die Nervenströme sind ja auch bekanntlich in ähnlicher Weise (Nernst, Zeynek, Barratt) als Polarisationserscheinungen erklärt worden.

Geheimrat Nernst-Berlin: Aber da ist immer ein heterogenes System vorausgesetzt.

Professor Luther-Leipzig: Ich will dazu die Bemerkung machen, dass Hermann in Königsberg ja in der Tat ein rein elektrisches System aus Kapazitäten und Selbstinduktionen konstruiert hat, das nur mit einer endlichen — also keineswegs Licht — Geschwindigkeit einen elektrischen Reiz fortpflanzt. Er schliesst aber etwa mit

den Worten: es bleibt nach wie vor unerklärlich, wie der Reiz überhaupt zu stande kommt.

Ich will auch gar nicht behaupten, dass meine Erklärung der Reizvorgänge die einzig mögliche ist. Ich sage nur, sie ist eine mögliche Hypothese. Wenn sie stimmt, ist es gut, wenn nicht, ist ja nichts zu machen und es muss weiter experimentiert werden.

Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Hempel-Dresden:

ÜBER DEN NACHWEIS DES STICKOXYDULGASES IN DEN BLEIKAMMERGASEN.

In der Absicht, die Bedingungen genauer festzustellen, als bis jetzt geschehen ist, unter welchen in einem gegebenen Kammerraum ein Maximum von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure übergeführt werden kann, habe ich einen meiner Schüler, Herrn Diplom-Ingenieur Oscar Heymann, eine Dissertation zur Erlangung der Würde des Doktor-Ingenieurs machen lassen.

Da es im kleinen sehr schwer ist, einen Gasstrom von genau bestimmtem Gehalt an SO_2, O, NO, N und H_2O herzustellen, so wurde versucht, ob es nicht möglich sei, eine kontinuierliche Schwefelsäurebildung hervorzurufen, indem man in ein passendes Glasgefäss von bekanntem Inhalt, welches auf die in Frage kommenden Temperaturen erhitzt werden kann, ein Gemisch von Stickstoff, Sauerstoff und Stickoxyd bringt und dann genau bekannte Mengen von chemisch reinem Sauerstoff, chemisch reinem Schwefeldioxyd und Wasserdampf in dem Verhältnis eintreten lässt, in welchem dieselben Schwefelsäure bilden.

Wenn es gelänge, diese Bedingungen zu erfüllen, so würde man eine Kammer haben, in welcher man unbegrenzt Quantitäten von Gasen einströmen lassen könnte, ohne dass es nötig wäre, Gase austreten zu lassen, indem die zugeführten Gase sich ohne Rest miteinander zu Schwefelsäure kondensieren. Man braucht dann nur die gebildete Schwefelsäure abzuziehen.

Selbstverständlich wäre es unmöglich, den Versuch so auszuführen, dass man nach den gebräuchlichen Methoden schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf in genau gemessenen Quantitäten darstellte und dann in das Glasgefäss eintreten liess, da es unüberwindliche Schwierigkeiten machen würde, absolut reine Gase in stöchiometrischen Verhältnissen herzustellen.

Hingegen ist es ohne weiteres verständlich, dass derartige Gasgemische von genau bekannter Zusammensetzung darstellbar sein müssen, wenn man Schwefelsäure verschiedener Konzentration in einem zur Weissglut erhitzten Rohr zersetzt und das so entstehende Gemisch der Dissociationsprodukte von SO_2, O und H_2O dann in eine derartige kleine ruhende Kammer eintreten lässt.

Da man sich sagen musste, dass es unausführbar sein würde, gerade so viel Schwefelsäure in einem passenden Apparat zu zersetzen, wie in der Versuchskammer unter Mitwirkung von Nitrosengasen in Schwefelsäure übergeführt werden könnte, so wurde der Plan gefasst, einen Apparat herzustellen, der gestattete, das durch die Dissociation von genau gemessenen Mengen von Schwefelsäure hergestellte Gasgemisch von SO_2, O und H_2O in zwei Gasströme zu teilen, von denen der eine nach der Versuchskammer gehen sollte, während der andere nach einer passenden Kondensationseinrichtung geleitet werden sollte, so dass man durch Bestimmung der nicht verbrauchten Menge von Sauerstoff des nach dem Kondensationsapparat geleiteten Gasstromes, in der Lage wäre, genau zu ermitteln, wie gross die nach der Versuchskammer geführte Gasquantität gewesen wäre.

Nach Ueberwindung mannigfacher Schwierigkeiten ist eine derartige Untersuchung in meinem Laboratorium durchgeführt worden.

Vergleicht man die so erhaltenen Werte mit den Leistungen einer gut gehenden Schwefelsäurekammer, so zeigt sich, dass verhältnismässig schnell grosse Quantitäten von Stickoxydul gebildet worden sind, trotzdem die Gesamtquantitäten der reagierenden Gase in relativ gleichen Verhältnissen vorhanden waren. Sucht man nach dem Grund für diese Erscheinung, so ist derselbe wohl darin zu finden, dass beim technischen Betrieb das notwendige Wasser nach und nach eingeführt wird, während bei den durchgeführten Versuchen die eingebrachte Wasserdampfmenge, dem Verhältnis entspricht, welches in der schliesslich produzierten Schwefelsäure vorhanden ist.

Die Tatsache, dass im technischen Betrieb niemals derartige massenhafte Produktionen von Stickoxydul auftreten, wie sie in unseren Versuchen beobachtet wurden, ist eine gute Stütze für die Theorie, nach welcher erst Nitrosylschwefelsäure gebildet werden muss, die sich dann erst mit Wasser in Schwefelsäure und das Gemisch von NO und NO_2 zerlegt. Tritt von Anfang an die Gesamtmenge des Wassers mit in Reaktion, so sind die Bedingungen für die Entstehung von Stickoxydul gegeben. Die Versuche lehren, dass es für den Betrieb im grossen sehr wichtig sein muss, dass nicht zu viel Wasserdampf auf einmal in das Gasgemisch kommt. Nach den Resultaten unserer Arbeit musste es wahrscheinlich scheinen, dass auch im gewöhn-

lichen Bleikammerbetrieb regelmässig kleine Quantitäten von Stickoxydul auftreten, da es sonst nicht verständlich wäre, warum nicht in den Kammern an den Stellen, wo das Wasser als Dampf einströmt oder als Flüssigkeit eingestäubt wird, sich ähnliche Verhältnisse vorfinden sollten, wie in den kleinen Reaktionsräumen, die wir untersucht haben. Es wurden darum Kammergase aus technischen Betrieben mittels eines Apparates, den ich zur Auffindung von sehr kleinen Mengen von Gas konstruiert habe, auf ihren Gehalt an Stickoxydulgas untersucht.

Der Apparat beruht auf dem Gedanken, dass es möglich sein muss, sehr kleine Quantitäten irgend eines Gases aus einem Gasgemisch auszuscheiden, indem man das zu untersuchende Gas stark komprimiert und dann so weit kühlt, dass sich der nachzuweisende Bestandteil verdichtet. Gibt man dann der Gasmasse genügende Zeit, so wird sich das als Nebel ausgeschiedene Gas an den Wänden als Flüssigkeit absetzen. Lässt man hierauf das übrige Gas sich wieder expandieren, so werden zwei Teile entstehen. Eine grosse Quantität von Gas, die beinahe von dem nachzuweisenden Bestandteil frei ist, und eine kleine Quantität, die sich in dem Glasgefäss befindet, wo das fragliche Gas als Flüssigkeit abgeschieden ist. Erwärmt man hierauf dieses kleine Gefäss wieder auf Zimmertemperatur, so wird ein Gasgemisch entstehen, welches so stark mit dem aufzufindenden Gas angereichert ist, dass es sich nun leicht mit den gebräuchlichen gasanalytischen Methoden bestimmen lässt.

Der Apparat ist in Fig. 221 in seinen wesentlichen Teilen dargestellt.

A ist ein Glasgefäss, welches von einem eisernen Mantel umhüllt ist. In dem Raum zwischen Glasgefäss und Eisenmantel ist Gips gegossen. Man kann so ganz dünnwandige Glasgefässe gegen hohen Druck widerstandsfähig machen. In einer gewöhnlichen Gasbürette konnten wir nach dieser Umhüllung einen Druck von mehr als 10 Atm. erzeugen.

B ist eine, an einer Schnur mittels eines Bügels befestigte bewegliche Niveaukugel, die mit einem Hochdruckgummischlauch *J* mit dem Rohr *H* und dem Gefäss *A* verbunden ist. Das Gefäss *A* ist mit einem Greiner-Friedrichschen doppelt gebohrten Glashahn *C* versehen. Das kleine Verdichtungsrohr *D* ist durch zwei Kapillarröhren *L* und *M* einerseits mit dem Hahn *C*, anderseits mit dem einfachen Hahn *G* verbunden. An den Hahn *G* schliesst sich mittels eines Gummischlauches *K* das kleine Niveaugefäss *F*. Die Hähne *C* und *G* werden, sobald Druck in dem Apparat erzeugt werden soll, mittels übergelegter Gummiringe, welche mit Drahtligaturen an den Hahnröhren befestigt sind (Fig. 222), fest in das Innere des Hahnes gepresst, so dass sie ebenfalls einem Druck, bis etwa 10 Atm. zu widerstehen vermögen.

Vor den Versuchen muss der Apparat durch Durchleiten von durch Schwefelsäure gewaschene Luft gut getrocknet werden. Die Gefässe *A*

Fig. 221.

und *D* werden ganz mit reinem Quecksilber gefüllt.

Es ist zweckmässig, die Kapillare *L* nicht zu eng zu wählen, damit sie sich nicht beim Ausfrieren durch abgeschiedene Spuren von Wasser verstopft. Will man einen, in einem Gasgemisch enthaltenen Bestandteil durch Abkühlung ausscheiden, so füllt man zunächst das

Gefäss A mit dem fraglichen Gas. Dann stellt man den Hahn C so, dass die Gefässe A und D durch die Kapillare L miteinander kommunizieren, hierauf öffnet man G und drückt durch Heben der Niveaukugel das Gas nach D. Man schliesst den Hahn G in dem Augenblick, wo alles Quecksilber aus D ausgetreten ist, so dass es in einem etwa 5 cm langen Faden vor dem Hahn G stehen bleibt. Hierauf bringt man das Gefäss D in ein Weinholdsches Vakuumrohr N, welches mit einer Kühlflüssigkeit versehen ist.

Bei der Untersuchung der Kammergase auf Stickoxydul wendet man zur Kühlung flüssige Luft an.

Hierauf hebt man das Niveaugefäss B so weit, bis die gesamte Gasmasse nach D übergeführt ist und schliesst dann den Hahn C. Will man mehr Gas zur Untersuchung verwenden, so kann man das Gefäss A nochmals mit Gas füllen und dieses ebenfalls nach D drücken.

Fig. 222.

Man muss ängstlich darauf achten, dass in das abgekühlte Gefäss D kein Quecksilber kommt, weil dieses die Kapillaren und das Rohr D beim Gefrieren zum Zerspringen bringen würde.

Nach einigem Stehen, wenn sich genügend Gas in D kondensiert hat, senkt man das Niveaugefäss B und öffnet den Hahn C vorsichtig, so dass die nicht kondensierten Anteile des Gases nach A zurücktreten können. Man entfernt dann diese Gasmenge durch das Ansatzrohr des Doppelweghahnes und bringt dann, nachdem D wieder mit A in Verbindung gebracht worden ist, durch Wegnahme der Kühlflüssigkeit und Eintauchen des Rohres D in Wasser dieses auf Zimmertemperatur.

Durch Heben des Niveaurohres F bei geöffnetem Hahn G kann man dann das angereicherte Gas nach A drücken und von da in eine Gasbürette überführen.

Oscar Heymann hat gefunden, dass man Stickoxydul in einem Gasgemisch mit Sauerstoff und Stickstoff vollständig dissociieren kann, wenn man demselben elektrolytisches Knallgas zusetzt und dann explodiert. Nach der Explosion entspricht die entstandene Volumvergrösserung genau der Hälfte des Stickoxyduls, welches die Gasmischung enthielt.

Die Untersuchung von Kammergasen aus der Schwefelsäurefabrik von Muldenhütten bei Freiberg, wo die Dinitrierung der Gay-Lussac-Säure in Kochtrommeln erfolgt, ergab die nachfolgenden Werte von Stickoxydul:

0,063 %,
0,069 %,
0,078 %,
0,0785 %.

Ein Gas mit einem schlechten Kammergang, welches ganz wenig braun gefärbt aus der letzten Kammer kam, ergab:

0,25 % N_2O,

in zwei übereinstimmenden Analysen.

Die Untersuchung von Gasen aus Aussig, wo die Denitrierung der Gay-Lussac-Säure in Glovertürmen erfolgt, ergab:

0,11 % N_2O,
0,13 % N_2O,
0,14 % N_2O.

Unter der Annahme, dass bei Verwendung von Schwefelkies auf 1000 g Schwefel 8144,9 Liter Gas der Bleikammer zugeführt werden, werden zur Produktion von 100 kg Schwefelsäure 266 cbm Gas die Kammer passieren müssen.

Bei der weiteren Annahme, dass die Röstgase:

8,6 % SO_2,
9,9 % O,
81,5 % N

enthalten, entsprechen 100 kg Schwefelsäure 216 cbm Stickstoff.

Wenn ferner das am Ende der Kammer austretende Gas 6,3 % Sauerstoff und 93,6 % Stickstoff und gleichzeitig 0,1 % N_2O enthält, so entspricht nach dem Ansatz:

$$93{,}6 : 216 = 0{,}1,$$

100 kg Schwefelsäure 0,2 cbm Stickoxydul gleich 0,39 kg N_2O oder 1,11 kg HNO_3.

In dem Fall, wo die Kammergase 0,1 % N_2O bei ihrem Austritt enthalten, wird der Verlust an Nitrosengasen 1,11 kg Salpetersäure pro 100 kg H_2SO_4 entsprechen. Da die bestgeleiteten Fabriken pro 100 kg H_2SO_4 0,42 kg HNO_3 brauchen, häufig genug jedoch 1 kg und mehr gebraucht wird, so lehrt diese Untersuchung, dass es wahrscheinlich ist, dass der grösste Teil des immer vorhandenen Verlustes an nitrosen Gasen von der Bildung von Stickoxydul herrührt.

Neben der Bildung und Zerlegung der Nitrosylschwefelsäure spielen sich daher auch in der normal betriebenen Kammer andere Reaktionen ab.

Es ist in der beschriebenen Methode ein Mittel gegeben, mit dem man im stande sein wird, zu studieren, welchen Einfluss die verschiedene Betriebsweise der Schwefelsäurekammern auf die Produktion des Stickoxydulgases hat.

Diskussion.

Professor Ruff-Danzig: Ich habe aus den Ausführungen des Herrn Vortragenden nicht genau entnehmen können, in welcher Weise das Stickoxyd von dem Stickoxydul getrennt wurde — doch offenbar durch Zusatz von Sauerstoff und Absorption in Schwefelsäure nach der letzten Bemerkung?

Geheimrat Hempel-Dresden: Das Stickoxyd wurde mit konzentrierter Schwefelsäure absorbiert, im Falle der Kammergase ist immer Sauerstoff im Ueberschuss da. Die fraglichen Kammergase hatten ungefähr 6% Sauerstoff.

Professor Ruff-Danzig: Und Sie haben sich überzeugt, dass solche Spuren von Stickoxyd wie die, um die es sich hier handelt, unter diesen Bedingungen vollständig absorbiert werden?

Geheimrat Hempel-Dresden: Wir haben den Gegenversuch gemacht. Wir haben Stickoxyd genommen und haben das behandelt und haben dann den Stickstoff untersucht und da keine Kondensation gefunden.

Kühne-Leipzig: Bezüglich der Kondensation wollte ich mir nur noch eine Bemerkung erlauben. Tyndall hat doch darüber Versuche angestellt, dass die Kondensation von Wasserdampf nur stattfindet, wenn irgend ein staubförmiger Körper in der betreffenden Atmosphäre vorhanden ist. Ich glaube, diese Versuche treffen in Ihren Fällen auch zu. (Geheimrat Hempel-Dresden: Natürlich!) Dass also Keime vorhanden sein müssen, an denen eine Kondensation stattfindet.

Geheimrat Hempel-Dresden: Keime haben wir nur zu viel. Den Staub herauszuholen, ist eines der schwierigsten Probleme, die es gibt. Wenn man sich einmal daran macht, das letzte Stäubchen abzufiltrieren, dann muss man es unbedingt durch eine ganz dicke Watteschicht schicken. Irgend eine Waschflasche und selbst zehn Waschflaschen vermögen es nicht.

Geheimrat Nernst-Berlin: Die Versuche von Tyndall weisen nur darauf hin, dass eine starke Unterkühlung möglich ist, wenn keine Keime vorhanden sind. Aber bei so starken Unterkühlungen, wie bei der flüssigen Luft, braucht man wohl kaum mehr Keime zu haben.

Professor van't Hoff-Berlin: Hängt diese Bildung von Stickoxydul mit der hohen Temperatur zusammen und könnte man ihr nicht technisch vorbeugen, indem man die Temperatur reguliert.

Geheimrat Hempel-Dresden: Daran ist nicht der leiseste Zweifel. Es hängt sogar von dem Mischungsverhältnis ab. Unsere Untersuchung hat nur gelehrt, dass der alte Kammerprozess noch eine grosse Zukunft hat, und dass man im stande sein wird, in der Art und Weise, wie man den Wasserdampf einführt, wesentliche Verbesserungen zu machen. Der Wasserdampf muss nach und nach zutreten, damit erst die Nitrosil-Schwefelsäure oder, wenn Sie nach der Raschigschen Theorie es erklären wollen, damit sich erst die Produkte bilden, die sich dann wieder zerlegen. Wir haben es hier zu tun mit Bewegungserscheinungen, wo die Temperaturdifferenzen die grösste Rolle spielen. Wir haben eine Masse Angaben in der Literatur, wo das Optimum der besten Bildung liegen soll. Aber es ist noch manches unerforscht. Es sind nicht einmal genügende Angaben vorhanden über die Zersetzung der Nitrosil-Schwefelsäure.

Professor van't Hoff-Berlin: Nun herrscht auch wohl in der Schwefelsäurekammer an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur?

Geheimrat Hempel-Dresden: Sehr verschiedene.

Professor van't Hoff: Sind nicht Versuche gemacht worden, diese Temperaturunterschiede auszugleichen, etwa durch rotierende Ventilatoren?

Geheimrat Hempel-Dresden: Das spielt eine grosse Rolle. Die Schwefelsäuretechniker schreiben jetzt Abhandlungen über Abhandlungen über die günstigste Stellung des Ventilators. Man hat es nicht nur mit einer bestimmten Gasmasse, sondern mit einer bewegten Gasmasse zu tun. Es ist von der grössten Bedeutung, wie die Gase bewegt werden.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Lässt sich die Bestimmung des Stickoxyduls nicht auch in der Weise machen, dass man das Gas durch eine Drehschmidtsche Kapillare leitet?

Geheimrat Hempel-Dresden: Die Drehschmidtschen Kapillaren geben nur richtige Resultate, wenn die Gasmasse entsprechend zusammengesetzt ist.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Warum?

Geheimrat Hempel-Dresden: Weil sie genau dieselben Fehler haben wie die Explosion mit Wasserstoff. Man ist an ganz bestimmte Grenzen gebunden, die eingehalten werden müssen. Wenn Sie die Bunsensche alte Gasanalyse durchsehen, dann werden Sie dort den Fehler finden. Bunsen hat es nicht als quantitative Methode angesehen. Ich habe dann später die Grenzen festgestellt, innerhalb welcher man richtige Werte erhält. Wir haben aber gefunden, dass die einfache Explosion mit Knallgas mit Sicherheit zu richtigen Werten führt.

Dr. Arndt-Charlottenburg: Ich habe seiner Zeit diese Methode durchgeführt und die Resul-

tate in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft 1899[1]) veröffentlicht. Ich habe mit Drehschmidtschen Kapillaren gute Resultate gefunden, allerdings bei ziemlich hohem Gehalt an N_2O.

Es kommt wohl darauf an, mit welchem Apparat man lieber arbeitet. Wer Drehschmidtsche Kapillaren schon viel benutzt hat, der verwendet sie mit Vorliebe weiter.

1) G. von Knorre und K. Arndt, Berichte 1899, S. 2140.

Herr Dr. Oettel-Radebeul:

ÜBER MERKWÜRDIGE KRISTALLFORMEN.

Ich möchte Ihnen hier eine Anzahl aussergewöhnlicher Bromkaliumkristalle vorführen, wie ich sie vor einiger Zeit in einem grösseren Bromkaliumbetrieb erhalten habe. Die Schätze, die Sie hier vor sich sehen, repräsentieren so ziemlich die Seltenheiten von 80000 bis 90000 kg Ware.

An das Bromkalium werden durch die Pharmakopöen der verschiedenen Länder so hohe Ansprüche bezüglich der Reinheit gestellt, dass man a priori von ausserordentlich reinen Lösungen ausgehen muss, um das Präparat zu machen, und trotzdem zeigt sich eine ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der Kristallformen. Man bekommt Säulen, Würfel, Blätter, glasartig durchsichtige und milchweiss porzellanartige Kristalle, massive und solche, die vollständig durchsetzt sind mit Hohlräumen, welche zum Teil mit Luft oder Flüssigkeit erfüllt sind. Alle sind in dieser Sammlung vertreten. Auf mehrere interessante Sachen möchte ich Sie noch speziell aufmerksam machen.

Es ist bekannt, dass beim Eindampfen von Kochsalz treppenförmig vertiefte Kristalle auftreten in der Weise (demonstrierend), dass sich an der Oberfläche der Flüssigkeit zunächst ein kleiner Kristall ansetzt; durch sein Gewicht sinkt er etwas ein, neue Ausscheidungen setzen sich an und es entsteht allmählich ein Gebilde von dieser Form. (Demonstration.)

Hier beim Bromkalium vollzieht sich dieser Prozess besonders gleichmässig, so dass man als Endprodukt ein Prisma bekommt mit einem inneren Hohlraum in Form einer verkehrten vierseitigen abgestumpften Pyramide. Das Ganze hat das Aussehen eines höchst zierlichen prismatischen Bechers. Manchmal schliesst sich dieser Körper auch oben durch eine Deckfläche, fällt herunter und stellt dann einen vollständig hohlen Kristall dar. Ich habe einen hier in diesem grossen Kasten mit aufgestellt.

Das Interessanteste aber sind eigentümlich schraubenförmig gewundene Kristalle, und zwar alle Uebergangsformen, von der absatzweisen bis zur kontinuierlichen Bildung. Zunächst entsteht eine normale vierkantige Säule, dann setzt sich darauf eine Säule, die ein klein wenig gedreht ist, die nächste ist noch mehr gedreht u. s. f. Auf diese Weise bildet sich eine vollständige Schraube aus. Der Prozess verläuft aber auch kontinuierlich, so dass die Schraubenflächen wie poliert sind, und zwar habe ich rechtsgewundene und linksgewundene Schrauben auffinden können.

Eine weitere Merkwürdigkeit sind hier diese Kristalle. Es kommen hin und wieder dünne Säulen vor von einem ganz eigentümlichen seidenartigen Aussehen. Diese kann man unter der Flüssigkeit vollständig krumm biegen zu einer Art Hyperbel. Sowie man sie aber ein paar Minuten aus der Flüssigkeit herausgenommen hat, sind sie ebenso spröde wie jeder andere „anständige“ Kristall.

Ich habe keine Ahnung, unter welchen Bedingungen diese verschiedenen Varietäten auftreten. Insbesondere kann ich nicht das mindeste angeben, wie diese ausserordentlich seltenen, interessanten, schraubenförmigen Kristalle zu stande kommen. Fest steht nur eine ausserordentlich grosse Abhängigkeit der Kristallform von den minimalsten Beimengungen der Lösung. Da nun nach dem Prinzip: Das Bessere ist der Feind des Guten, oft mancherlei im Betrieb geändert wird, irgendwelche Aenderungen aber manchmal ganz unerwartete Erscheinungen an einem ganz anderen Fleck der Fabrikation hervorrufen, so kann ich beim besten Willen nichts Näheres darüber angeben, welche Bedingungen eigentlich dafür maassgebend sind. Ich wollte Ihnen nur diese Seltenheiten einmal vorführen.

Diskussion.

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Ich möchte fragen, ob Herr Dr. Oettel sich mit der Züchtung grosser Kristalle befasst und ob er dabei besondere Erfahrungen gemacht hat. Wir sind in meinem Institut mit der Untersuchung von Auflösungsgeschwindigkeiten beschäftigt. Man findet in den Lehrbüchern die Angabe, dass die Auflösungsgeschwindigkeit, bezw. die Kristallisationsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen der verschiedenen Kristalle verschieden gross ist. Die Versuche, die darüber angestellt sind, sind nicht ganz einwandsfrei, weil man nicht

für Rührung gesorgt hat. Man bekommt durch die Untersuchungen kein klares Bild. Wenn eine verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit vorliegt, dann ist die Frage, worauf beruht das? Es könnten zwei Ursachen einwirken. Einerseits könnte die Löslichkeit an den verschiedenen Flächen verschieden sein oder, wenn die Löslichkeit gleich wäre, könnte es sich bei der Auflösung nicht mehr um reine Diffusionsphänome handeln. Mit dieser Frage im Zusammenhang steht die Frage, wie gross kann ein Kristall wachsen, kann jede beliebige Substanz beliebig grosse Kristalle ausbilden?

Dr. Oettel-Radebeul: Meine Erfahrungen erstrecken sich nur auf Beobachtungen aus dem Betrieb, spezielle Versuche über Züchtung grosser Kristalle habe ich in diesem Fall nicht angestellt. Was die grössten Dimensionen der von mir im Betrieb erhaltenen Kristalle anbetrifft, so kann ich nur sagen, dass ich säulenförmige Kristalle bekommen habe von einer Dicke von etwa 15 mm und einer Länge von etwa 90 mm und Würfel von ungefähr 30 bis 40 mm Kantenlänge. Dagegen sind die blätterförmigen Kristalle, wovon ich hier ein Exemplar aufgestellt habe, bis zu 60 mm gross. Der vorgelegte ist der grösste, den ich erhalten habe.

Herr Professor M. Bodenstein-Leipzig:

FERMENTATIVE BILDUNG UND VERSEIFUNG VON ESTERN,

nach Versuchen von Herrn *Dietz*.

Dass die Fermentreaktionen den katalytischen zuzuzählen sind, darf heute nicht mehr bezweifelt werden. Denn sie sind wie diese Vorgänge, die, an sich langsam verlaufend, durch einen fremden Stoff beschleunigt werden. Dabei weisen die Enzymwirkungen aber zahlreiche besondere Eigentümlichkeiten auf, und sie bieten in diesen der Forschung so viele, heute noch ungelöste Rätsel, dass ihr Studium nicht nur sehr kompliziert wird, sondern auch sehr reizvoll und anregend, und dass noch viele Arbeiten werden angestellt werden müssen, ehe man ein abgeschlossenes Bild dieses Gebietes wird zeichnen können.

Die Untersuchung, zu der ich Herrn Dietz veranlasst habe, sollte in einem Fall umkehrbarer Fermentwirkung die Frage beantworten, wieweit Theorie und Versuch übereinstimmen. Dass Fermentreaktionen unter geeigneten Umständen umkehrbar sind, hat zuerst Croft Hill[1]) nachgewiesen, der Maltose durch die Maltase aus Dextrose regenerieren konnte. Emmerling[2]) und andere haben dann ähnliche Fälle kennen gelehrt, und in jüngster Zeit ist eine Arbeit von Pottevin[3]) erschienen, der mittels einer Lipase in Glycerinlösung Oelsäure in Mono- und Trioleïn umwandelte, und zwar in solchen Mengen, dass die Produkte durch Siedepunkt und Elementaranalyse identifiziert werden konnten. Diesen Vorgang haben wir vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus untersucht, wobei wir allerdings nicht Glycerin, sondern einen einwertigen Alkohol anwandten, um die durch den voraussichtlich stufenweisen Verlauf der Fettbildung auftretenden Komplikationen zu vermeiden. Wir fanden in Amylalkohol und Buttersäure geeignete Komponenten und haben, indem wir den ersteren als Lösungsmittel verwendeten, einmal von der Buttersäure ausgehend die Bildung des Amylbutyrats untersucht, und anderseits vom fertigen Ester ausgehend dessen Verseifung studiert. Die Absicht war dabei, Geschwindigkeit der beiden inversen Reaktionen sowohl, als das sich einstellende Gleichgewicht zu messen, in ganz analoger Weise wie es für die gleiche Reaktion mit Salzsäure als Katalysator von Knoblauch[1]) vor längerer Zeit geschehen war. Dabei ergaben sich allerdings zwei Schwierigkeiten. Erstens löst der Amylalkohol nicht so viel Wasser auf, dass im Gemenge beide Stoffe in äquimolekularen Mengen vorhanden wären; eine gesättigte Lösung enthält vielmehr nur etwa 4 Mol Wasser im Liter gegen 10 Mol Amylalkohol. Dieser Umstand bedingt aber natürlich nur eine unbedeutende rechnerische Abweichung von Knoblauchs didaktisch so ausgezeichnetem Arbeitsmodus. Die zweite Komplikation ist schwerwiegenderer Art: das Ferment ist unlöslich in dem benutzten Alkohol. Es wurde verwandt in Form fein geschabter Gewebefasern von der Pankreasdrüse des Schweines, die, natürlich durch Alkohol, Aether u. s. w., gründlich von allen unerwünschten Beimengungen befreit, durch lebhafte Rührung in der Reaktionsflüssigkeit suspendiert wurden. Der Umsatz vollzieht sich daher hier im heterogenen System, und es ist von vornherein nicht abzusehen, wie weit Diffusion, wie weit chemische Reaktionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit des Vorganges bestimmen werden. Nun ist diese recht klein, mehrere Tage sind nötig, um das Gleichgewicht erreichen zu lassen. Es ist deswegen sehr wahrscheinlich statthaft, den vorliegenden Fall in derselben Weise zu be-

1) Journ. chem. Soc. **73**, 634 (1894).
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 3810 (1901).
3) Compt. rend. **136**, 1152 (1903).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 268 (1897).

handeln, wie Löwenherz[1]) und dann ausführlicher Heinrich Goldschmidt[2]) die Esterverseifung in einem aus Benzol und wässeriger Salzsäure gemischten System: das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen stellt sich sehr schnell ein, die Umsetzung erfolgt in der Phase der hohen Reaktionsgeschwindigkeit — dort der wässerigen Salzsäure, hier dem Ferment oder vielleicht einer Adsorptionsschicht —, gemäss der in dieser vorhandenen Konzentration der reagierenden Substanz, welche sich aus dem Verteilungssatz und der Gesamtmenge berechnen lässt.

Unter diesen Gesichtspunkten erwarteten wir als Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alkohol}} - k_2 \cdot C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser}},$$

wobei alle Konzentrationen die der Stoffe in der Fermentphase bedeuten. Nun ist aber die Konzentration von Alkohol und Wasser konstant, es entstehen und verschwinden durch die Vorgänge nur sehr kleine Mengen. Anderseits sollen die Stoffe zwischen Ferment und Flüssigkeit sich nach dem Nernstschen Verteilungssatz verteilen, d. h. $C_{\text{Ferment}} = \alpha\, C_{\text{Lösung}}$. Die Proportionalitätsfaktoren, wie die konstanten Konzentrationen von Wasser und Alkohol gehen in die Konstanten ein und wir erhalten daher:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{Säure}} - k_2 \cdot C_{\text{Ester}} = k_1 \cdot (a - x) - k_2 x$$

und im Gleichgewicht:

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \frac{C_{\text{Ester}}}{C_{\text{Säure}}} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Wir haben nun zunächst einige Versuchsreihen in Amylalkohol angestellt, der nur wenig Wasser gelöst enthielt. Dadurch wird die Gegenreaktion sehr klein und der Gesamtvorgang verläuft fast ganz einseitig, einfach nach:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x),$$

wie folgende Tabelle 1 in befriedigender Weise erkennen lässt.

Geht man aber zu höheren Wassergehalten über, so wird ein unter Umständen recht erheblicher Anteil der Buttersäure nicht verestert, und anderseits wird fertig zugesetzter Ester in gleichem Maasse verseift. Es stellt sich ein, von beiden Seiten erreichbarer Endzustand ein, und es wird daher die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen messbar. Die folgende Tabelle 2 enthält die Ergebnisse einiger Versuchsserien, in derselben Bezeichnungsweise wie oben, nur noch mit den Daten:

v = dem Verhältnis der berechneten Geschwindigkeitskonstanten,

V = dem Verhältnis, in dem sich Ester und Säure im Endzustand vorfinden.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 389 (1894).
2) Ebenda **31**, 235 (1899).

Tabelle 1.

a = 0,10 normal.

4% H_2O			2% H_2O		
t 1)	T 1)	k	t	T	k
0,00	13,55	—	0,00	13,55	—
2,00	12,75	0,013	2,50	13,15	0,0064
5,53	11,90	0,010	9,57	11,80	0,0062
10,33	10,35	0,012	14,35	10,95	0,0064
15,17	9,15	0,012	24,45	9,45	0,0063
25,20	7,05	0,012	31,88	8,45	0,0063
32,58	5,85	0,012	47,89	6,55	0,0065
48,83	4,25	0,012	55,27	5,90	0,0064
55,92	3,90	0,011	76,67	4,60	0,0060
77,73	3,00	0,010	100,42	3,25	0,0062
308,00	1,50	—	308,00	1,10	—

1) t = Zeit in Stunden, T = Titer (Kubikcentimeter Baryt) von 5 ccm.

Tabelle 2.

Säure			Ester		
t	T	k_1	t	T	k_2
0,10 normal.					
0,00	13,40	—	0,00	0,00	—
1,98	12,60	0,014	3,63	0,75	0,0075
4,00	11,82	0,014	7,60	1,45	0,0077
6,98	10,80	0,014	16,77	2,35	0,0064
11,55	9,10	0,016	24,05	2,95	0,0070
14,98	8,40	0,016	89,30	4,20	
25,10	6,55	0,016			Mittel 0,0072
96,95	4,25			$v = 2{,}1$, $V = 2{,}2$.	
		Mittel 0,015			
Dasselbe mit doppelter Fermentmenge.					
0,00 ↓ 51,30	13,70 ↓ 4,60	0,028	0,00 ↓ 48,15	0,00 ↓ 4,50	0,014

0,05 normal				0,20 normal			
Säure		Ester		Säure		Ester	
T	k_1	T	k_2	T	k_1	T	k_2
7,00 ↓ 3,00	0,016	0,00 ↓ 3,05	0,010	26,50 ↓ 6,50	0,014	0,00 ↓ 5,95	0,0048
$v = 1{,}6$, $V = 1{,}3$.				$v = 3{,}4$, $V = 3{,}3$.			

Fasst man in der vorstehenden Tabelle die einzelnen Versuchsreihen (0,05, 0,10 und 0,20 normal) ins Auge, so finden sich die Forderungen der Theorie in bester Weise erfüllt. Zunächst ist der Endzustand von beiden Seiten erreichbar, der Säuretiter beider Lösungen ist in jeder Serie praktisch derselbe geworden. Weiter sind die Werte für k_1 und k_2 in jeder Reihe annähernd konstant, und endlich ist das Ver-

hältnis $v = \frac{k_1}{k_2}$ immer gleich dem Verhältnis $V = \frac{C_{Ester}}{C_{Säure}} = K$. Nebenbei sieht man, dass Verdoppelung der Fermentmenge die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls verdoppelt, was unter plausiblen Voraussetzungen auch zu erwarten ist.

Vergleicht man aber die einzelnen Reihen miteinander, so stellen sich erhebliche Mängel an Uebereinstimmung heraus. Die Geschwindigkeitskonstanten sollten unabhängig von der Anfangskonzentration der reagierenden Substanzen sein: sie sind es nur für die Esterbildung, für die Verseifung steigen sie stark mit fallender Konzentration des Esters. Der Wert für $\frac{k_1}{k_2} = K$ sollte ebenfalls unabhängig von der Konzentration sein: er steigt entsprechend der Aenderung von k_2 stark mit der Zunahme der Konzentration. Rein formell lassen sich nun diese Abweichungen beseitigen, wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeit der Esterverseifung nicht proportional der Konzentration selbst, sondern deren Quadratwurzel erfolgt. Die betreffenden Gleichungen wären dann:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x) - k_2 \cdot (x)^{1/2}$$

und

$$\frac{C_{Ester}^{1/2}}{C_{Säure}} = K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Nach ihnen erhält man folgende Werte:

0,10 n. Esterbildung: $k_1 = 0{,}014$ 0,016 0,018 0,017 0,018 0,016,

Verseifung: $k_2 = 0{,}027$ 0,028 0,024 0,025,

$$\frac{k_1}{k_2} = v = 0{,}62,\quad \frac{C_{Ester}^{1/2}}{C_{Säure}} = V = 0{,}72,$$

0,05 n. $k_1 = 0{,}018$, $k_2 = 0{,}028$, $v = 0{,}64$, $V = 0{,}66$,

0,20 n. $k_1 = 0{,}015$, $k_2 = 0{,}025$, $v = 0{,}60$, $V = 0{,}72$.

Man sieht, dass jetzt vollständige Uebereinstimmung der in Betracht kommenden Grössen vorhanden ist: k_1 sowohl, als k_2 sind nicht nur innerhalb jeder einzelnen Reihe, sondern auch von einer zur anderen, bei wechselnden Anfangskonzentrationen, konstant, das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ ist dementsprechend immer das gleiche, und es ist identisch mit dem ebenfalls konstanten Verhältnis $\frac{C_{Ester}^{1/2}}{C_{Säure}}$.

Diese Form der Gleichungen für das Gleichgewicht und die Geschwindigkeiten ist mit der Annahme, dass für beides die in der Fermentphase gelösten oder absorbierten Mengen der Stoffe maassgebend seien, auch sehr wohl zu vereinigen: man würde annehmen müssen, dass die Verteilung des Esters nicht nach dem gewöhnlichen Verteilungssatz erfolgt, sondern nach einer, ein wenig modifizierten Form desselben, nicht so, dass

$$C_{\text{im Ferment}} = \alpha \cdot C_{\text{in der Lösung}},$$

sondern so, dass

$$C_{\text{im Ferment}} = \alpha \cdot C_{\text{in der Lösung}}^{1/2}.$$

Eine solche Form wäre durchaus nichts Ungewöhnliches, denn alle Adsorptionserscheinungen folgen nicht dem einfachen Henryschen Gesetz, sondern einem modifizierten der obigen Form mit einem Exponenten, der, wenn auch nicht gerade $^1/_2$, so doch meist sehr viel näher an $^1/_2$, als an 1 gefunden worden ist.

Es ist daher die Vorstellung, dass Ester sowohl als auch Säure sich zwischen Ferment und Lösung verteilen, und sich im Ferment mit merklicher Geschwindigkeit umsetzen, unter Annahme eines solchen Verteilungsgesetzes anscheinend sehr geeignet, die gemachten Beobachtungen zu erklären. Aber leider bleibt dabei noch ein Punkt dunkel, dessen Aufklärung zum vollen Verständis der untersuchten Reaktion durchaus nötig wäre. Der Endzustand, der sich bei unseren Messungen einstellte, ist nicht identisch mit dem, der im homogenen System, durch Säuren als Katalysatoren, erreichbar ist. Denn dieser ist einerseits bekanntlich unabhängig von der Anfangskonzentration, und anderseits liegt das Gleichgewicht so, dass erheblich mehr Ester gebildet wird, als selbst bei unseren günstigsten (0,20 normal) Versuchen. Eine vorläufige Messung ergab uns für die Gleichgewichtskonstante im homogenen System:

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = 1{,}96,$$

während die Fermentversuche geben:

0,05 n.: 0,45, 0,10 n.: 0,74, 0,20 n.: 1,12.

Diese Tatsache macht unser System zu einem perpetuum mobile: wir können nach Erreichung des Endzustandes das Ferment absitzen lassen, die klare Lösung abtrennen, unter Arbeitsleistung den wirklichen Gleichgewichtszustand erreichen lassen, sie dem Ferment wieder zufügen, hier wieder freiwillig dem Endzustand zustreben lassen u. s. w. — und so beliebige Wärmemengen in Arbeit umsetzen.

Wie diese Schwierigkeit zu beseitigen ist, darüber haben wir heute nur Vermutungen. Vielleicht liegt ihr Grund in der Art, wie wir analysiert haben. Wir haben stets Proben aus der durch das suspendierte Ferment getrübten Flüssigkeit genommen und titriert. Wir erhielten so natürlich die Summe von den in der klaren Lösung und im Ferment vorhandenen Stoffmengen. Nun ist es nicht undenkbar, dass diese zwischen den beiden Phasen so verteilt

sind, dass von der Säure relativ viel im Ferment sich befindet, so dass der in der klaren Lösung befindliche Anteil — und natürlich nur auf diesen kommt es an — mit dem ebenfalls hier vorhandenen Ester in seinem ganz normalen Gleichgewicht stünde. Denkbar wäre eine solche Lösung der Schwierigkeit sehr wohl, leider haben einige orientierende Versuche nicht sehr viel Aussicht gegeben, dass diese Deutung zutrifft. Nun, unsere Versuche sind noch im Gange und es ist doch wohl zu hoffen, dass eine befriedigende Aufklärung gefunden werden wird, und dass wir, wenn auch vielleicht mit einigen Modifikationen in der untersuchten Reaktion eine umkehrbare Fermentreaktion werden kennen lernen, die einen von den gewöhnlichen Gesetzen beherrschten Fall eines katalytischen Vorganges darstellt.

Diskussion.

Professor Euler-Stockholm: Ich möchte fragen, ob das makro-heterogene System, das Herr Professor Bodenstein untersucht hat, säureempfindlich ist in Bezug auf die Geschwindigkeit. Kastle und Loevenhart haben ja ein homogenes oder mikro-heterogenes System untersucht und eine sehr hohe Säureempfindlichkeit konstatieren können. Wäre es möglich, dass wegen der Verzögerung, die durch die Bildung der Säure eintritt, die Versuche nicht zum wirklichen Gleichgewicht geführt haben?

Professor Bodenstein-Leipzig: Wir haben Versuche gemacht, solche Konzentrationen von Schwefelsäure zuzusetzen, die nach einer Schätzung, die natürlich nicht ganz exakt zu sein braucht, grösser sind als die Wasserstoffionkonzentration unserer Buttersäure und haben durch diese Schwefelsäurezusätze keine Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Das spricht also dafür, dass die kleine Aenderung der Konzentration des Wasserstoffions, die während der Reaktion eintritt, nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkt.

Professor Euler-Stockholm: Das ist sehr interessant. Dann verhält sich also das heterogene System anders als das homogene.

Ich möchte noch sagen, dass sehr kräftige Lipase-Lösungen homogen erhalten werden können aus Fettgewebe. Ich habe in letzter Zeit derartige Versuche gemacht. Man erhält da eben so kräftig wirkende Fermentlösungen wie aus Pankreas und so homogen, dass sie durch Papier filtriert werden können, ohne geschwächt zu werden.

Professor Wegscheider-Wien: Wenn ich recht verstanden habe, so liegt hier ein sehr bemerkenswerter Unterschied vor zwischen Katalyse durch Säuren und durch Fermente. Wenn nämlich die Esterbildung in alkoholischer Lösung durch Säuren katalysiert wird, so nimmt die Geschwindigkeit der Esterbildung, wie schon vor längerer Zeit Goldschmidt gelegentlich gezeigt hat und wie von Herrn Dr. Kailan in meinem Laboratorium eingehender untersucht worden ist, mit dem Wasserzusatz enorm ab. Bei der Fermentwirkung aber nimmt die Geschwindigkeit durch Wasserzusatz zu.

Nun könnte das möglicherweise an der Verschiedenheit von homogenem und heterogenem System liegen. Wenn aber das nicht die Ursache ist, würden sehr bemerkenswerte Verschiedenheiten der beiden Arten von Katalysatorwirkung vorliegen.

Dann möchte ich fragen, ob es nicht vielleicht denkbar wäre, die Abweichungen von der Theorie, die Professor Bodenstein gefunden hat, darauf zurückzuführen, dass das Ferment als Energiequelle wirkt. Die Fermente werden ja in der Regel, wenn sie wirksam sind, auch mehr oder weniger zerstört und könnten daher möglicherweise als Energiequelle aufgefasst werden.

Professor Bodenstein-Leipzig: Dieselbe Vermutung ist mir von meinem Kollegen Luther geäussert, dass eine Kuppelung vorliegt zwischen dem allmählichen Absterben des Ferments und der Reaktion, und da hätten wir dann möglicherweise die Energiequelle, die wir brauchen. Aber dann müsste das Ferment, das einmal gearbeitet hat, nicht mehr so wirksam sein wie vorher, und anderseits müsste eine Lösung, die in dem mit Hilfe des Ferments erreichten Endzustand ist, durch neues Ferment weiter umgesetzt werden. Beides ist im Experiment geprüft worden und beides ist nicht der Fall. Das Ferment, das wir einer solchen „Gleichgewichtslösung" entnahmen, gab, mit neuer Lösung angesetzt, die gleiche Geschwindigkeitskonstante wie im Anfang, und wenn wir eine zum Endzustand gelangte Lösung mit neuem Ferment versetzten, änderte sich das „Gleichgewicht" nicht.

Dann darf ich noch zum Wassereinfluss bemerken: dieser ist vielleicht im heterogenen System begründet. Man kann z. B. annehmen, dass das heterogene Ferment etwa aufquillt. Die Untersuchung von Goldschmidt ist inzwischen weitergeführt worden, er hat in Rom interessante Dinge vorgetragen, die ich Ihnen (zu Professor Wegscheider) dann vielleicht persönlich erzählen darf.

Herr Prof. Dr. Coehn-Göttingen:

DEMONSTRATION ELEKTRISCHER ERSCHEINUNGEN BEIM ZERFALL VON AMMONIUM.

Bei der weitreichenden Bedeutung, welche die Beachtung elektrischer Vorgänge und Veränderungen in der Nähe gewisser Substanzen für die Chemie erlangt hat, kann es als eine gebotene Aufgabe bezeichnet werden, unter den bekannten Substanzen nach solchen zu suchen, welche — in der einen oder anderen Beziehung — Analogieen zu den Erscheinungen der Radioaktivität aufweisen. Das Studium derartiger Erscheinungen und das Aufsuchen der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten des elektrischen Verhaltens von „unteratomigen“ und „Atomvorgängen“ darf wohl einen Platz im Arbeitsgebiet der Elektrochemie beanspruchen, die ja die Beziehungen zwischen elektrischen Erscheinungen und chemischen Vorgängen behandelt.

Das Ammonium im Amalgam besitzt sämtliche Eigenschaften eines Alkalimetalles[1]. Das NH_4 verschwindet aus dem Amalgam wie ein Metallatom unter Bildung positiver Ionen:

(a) $$NH_4 + \oplus = NH_4^{\cdot}.$$

Ausserdem aber verschwindet es aus dem Amalgam noch auf eine besondere, soweit unsere Kenntnis reicht, nur diesem Metall eigene Weise, indem das scheinbare Metallatom NH_4 in Nichtmetalle übergeht:

(b) $$NH_4 = NH_3 + {}^1/_2\,H_2.$$

Ich habe früher gezeigt, dass bei Temperaturen in der Nähe von 0^0 der erste, bei höheren Temperaturen der zweite Zerfall überwiegt.

Bei diesem zweiten Vorgang konnte man die gesuchten Erscheinungen vermuten, sei es, dass man ihn als eine Art von unteratomigem Zerfall betrachtet, sei es, dass man Gewicht legt auf den Uebergang eines Metalles in Nichtmetalle, wobei die Dissociation der Elektronen in der Substanz einen plötzlichen Rückgang erfährt, durch welchen geladene Teile in die Umgebung hinausgelangen können.

Ich habe vor kurzem in zwei Veröffentlichungen[2] eine Reihe von Tatsachen mitgeteilt, welche beim Zerfall von Ammonium beobachtet worden sind. Statt aber diese und die zahlreichen weiteren Versuche zu beschreiben, welche bei dem Studium der gefundenen Erscheinungen ausgeführt wurden, und über welche demnächst ausführlich berichtet werden soll, möchte ich an dieser Stelle lediglich zwei einfache Versuche vorführen, deren erster die Existenz der Erscheinungen andeuten und deren zweiter eine Aufklärung über die nähere Beschaffenheit des Phänomens bringen soll.

1) Coehn, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 430 (1900); Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 609 (1901).

2) Göttinger Nachr., math.-physik. Kl. 1906, Heft 1, S. 100 u. 106.

Es dient dazu folgende Anordnung (Fig. 223):

Das Ammonium wird an einer Quecksilbermenge erzeugt, welche bei A ein unten zugeschmolzenes und von einem Platindraht durchsetztes Glasgefäss von etwa 1 cm Durchmesser bis über den Rand hinaus füllt. Der in Glasumhüllung weitergeführte Draht endet an der anderen Seite in einem quecksilberhaltenden Näpfchen H; unterhalb desselben ist ein recktwinkelig gebogenes Drahtstück S angesetzt. Das ganze Gefäss wird von einem Halter getragen, dessen Griff behufs Isolation durch ein Bernsteinstück K unterbrochen ist. Durch eine Vorrichtung, die in der Figur schematisch durch eine über die Rolle Z laufende Schnur angedeutet ist, kann

Fig. 223.

das Glasgefäss um eine Höhe von etwa 30 cm gehoben und gesenkt werden. Ist es in seiner tiefsten Stellung, so taucht der seitliche Drahtansatz S in das mit Quecksilber gefüllte Gefäss G, und die Quecksilberkuppe A steht in dem Becherglas B, welches eine Ammoniumsalzlösung (Oxalat, Bromid, Sulfat u. s. w. wurden verwendet) enthält. Diese Lösung wird bei 25 bis 30^0 mit Hilfe der Stromquelle R elektrolysiert, wobei der Platindraht P als Anode und das Quecksilber bei A als Kathode dient. Wird A sodann in seine höchste Stellung gebracht, so taucht in das Quecksilber bei H ein vertikaler Draht D ein, welcher, je nach Bedarf, mit der Erde oder mit dem einen Pol einer Batterie V von 200 bis 400 Volt[1] verbunden

1) Ich bediente mich bei den Versuchen der ausserordentlich bequemen Form von Hochspannungsbatterieen zu 100 Volt, welche Herr Dr. F. Krüger (Physik. Zeit-

werden kann, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet wird. Ferner ist etwa 3 cm über der höchsten Stellung von *A* eine Metallplatte *M* angebracht, die mit dem in der Projektion sichtbaren Elektroskop *E* verbunden ist. Alle Isolationen sind aus Bernstein hergestellt.

Um zunächst zu demonstrieren, dass ein geladener Körper in der Nähe zerfallenden Ammoniums seine Ladung verliert, wird das Elektroskop *E* und die damit verbundene Platte *M* auf — 200 Volt geladen. Man erkennt (Demonstration), dass, wenn das Quecksilber bei *A* sich in seiner höchsten Stellung 3 cm unter *M* befindet, und durch den Draht *D* in *H* mit der Erde verbunden ist, in einigen Minuten kein merkliches Zusammengehen der Aluminiumblättchen erfolgt. Nunmehr wird *A* in seine tiefste Stellung gebracht und durch einen Strom von 0,01 Amp. während 3 Minuten Ammonium an *A* abgeschieden. Bringt man sodann *A* wieder in seine höchste Stellung, so isoliert der Raum zwischen *A* und *M* nicht mehr; man erkennt (Demonstration), dass die Aluminiumblättchen merklich zusammengehen.

Würde man das Elektroskop statt mit einer negativen mit einer positiven Ladung versehen, so würde man kein Zusammenfallen der Aluminiumblättchen wahrnehmen. Die Frage also, ob die Luft zwischen *A* und *M* nur leitend oder geladen ist, d. h. ob positive und negative Teile in gleicher oder ob die einen in überwiegender Anzahl vorhanden sind, ist in letzterem Sinne zu beantworten, und zwar überwiegen die positiven Teilchen.

---

schrift 7, 182 [1906]) beschrieben hat und von der er mir einige Exemplare freundlichst zur Verfügung stellte.

Die Tatsache, dass von zerfallendem Ammonium positive Teilchen ausgesandt werden, soll der zweite Versuch erläutern. Es hat sich gezeigt, dass die Aussendung der positiv geladenen Teile gefördert oder gehemmt werden kann, je nachdem das Ammoniumamalgam selbst positiv oder negativ geladen wird. Dazu dient die Batterie *V* oberhalb des Drahtstückes *D*. Das Elektroskop *E* und die Platte *M* sind in diesem Falle nicht geladen. Wieder wird 3 Minuten mit 0,01 Amp. elektrolysiert und dann *A* in seine höchste Stellung gebracht. Ist dann durch den in *H* eintauchenden Draht *D* das Ammoniumamalgam in *A* negativ geladen, so erfolgt keine Einwirkung auf das Elektroskop (Demonstration). Ist dagegen das Ammoniumamalgam positiv geladen, so lädt sich das Elektroskop deutlich auf (Demonstration), und zwar, wie man durch Nähern eines geriebenen Glas-, bezw. Ebonitstabes erkennt, positiv.

Die wirksame Menge des Ammoniums ist ausserordentlich gering. Berechnet man das durch Elektrolyse abgeschiedene Ammonium nach dem elektrochemischen Aequivalent, so nimmt man jedenfalls eine zu grosse Menge an, denn bei der Bildung des Ammoniumamalgams findet zugleich Wasserstoffentwicklung statt. Setzt man aber jenen Wert als Maximalwert, so ergibt sich, dass 0,01 Amp. in 3 Minuten 0,0003 g NH_4 abscheiden. Mit einem Bruchteil dieser Menge haben wir die Versuche am Elektroskop ausführen können. Die genauere Untersuchung der Erscheinungen ist mit einem empfindlichen Quadrantelektrometer ausgeführt worden. Ueber die erhaltenen Resultate soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Diskussion.

Dr. Sackur-Breslau: Ich wollte den Vortragenden fragen, wie dick die Flüssigkeitsschicht ist, die sich über dem Amalgam befindet.

Professor Coehn-Göttingen: Es ist durchaus notwendig, dass keine Flüssigkeitsschicht da ist. Man erreicht dies, indem man das Quecksilber so hoch wie möglich in das kleine Gefäss einfüllt, so dass von der durch die Amalgambildung noch erhöhten Kuppe die Flüssigkeit beim Emporziehen abläuft. Gewöhnlich haftet zuerst doch noch etwas Flüssigkeit. Man sieht dann deutliche Gasentwicklung, und die Reibung der Bläschen an der Flüssigkeit bewirkt einen minimalen Ausschlag des Elektrometers, der überdies im entgegengesetzten Sinne als bei dem besprochenen Effekt erfolgt. Erst wenn die Oberfläche völlig metallisch blank geworden ist und keinerlei Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, setzt der Effekt, um den es sich handelt, ein.

Dr. Sackur-Breslau: Also wird offenbar die Strahlung in der Aussendung positiver, leicht absorbierbarer Teilchen bestehen?

Professor Coehn-Göttingen: Ja!

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Haben Sie auch mit organischen Ammoniumchloriden gearbeitet?

Professor Coehn-Göttingen: Ja, ich habe auch organische Ammoniumchloride untersucht; diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen. Hervorheben möchte ich daraus das Resultat, dass ich mit Tetramethylammoniumchlorid keinen Effekt erhalten konnte, wohl aber vollkommen deutlichen Effekt mit dem Monoäthylammoniumchlorid, was dessen stärkerer Tendenz zur Amalgambildung gegenüber jenem entspricht.

Dr. Thiele-Dresden: Darf ich mir die Frage gestatten, ob andere Amalgame geprüft sind?

Professor Coehn-Göttingen: Das waren natürlich die Hauptversuche nach Erzielung des ersten Resultates. Kalium-, Natrium- und alle anderen untersuchten Amalgame ergaben niemals den beschriebenen Effekt.

Herr Prof. Dr. F. Dolezalek:

ÜBER EIN HOCHEMPFINDLICHES ZEIGERELEKTROMETER.

Schwierigere elektrochemische Untersuchungen und vor allem die neueren Forschungen auf dem Strahlungsgebiet haben schon längst das Bedürfnis nach einem empfindlichen und leicht transportablen elektrostatischen Messinstrument erweckt, welches ohne Stromverbrauch Spannungen bis zu Bruchteilen eines Volts durch direkten Zeigerausschlag zu messen erlaubt. Das heute noch immer benutzte Blattelektrometer ist nur für Spannungen oberhalb 50 Volt brauchbar und ermöglicht auch dann nur sehr ungenaue und unzuverlässige Messungen, denen ausserdem zeitraubende Eichungen der Skala vorausgehen müssen. Für elektrochemische Zwecke bietet ein Zeigerelektrometer den grossen Vorteil, dass man die EMK galvanischer Kombinationen von beliebig grossem inneren Widerstand oder beliebiger Polarisierbarkeit direkt wie mit einem Voltmeter messen kann. Galvanometer und Kapillarelektrometer versagen in diesem Fall bekanntlich, auch bei Verwendung der Kompensationsschaltung.

Ein elektrostatisches Voltmeter muss, wenn es den Vergleich mit den vorzüglichen modernen elektromagnetischen Präzisionsinstrumenten aushalten soll, gut gedämpft sein, eine gleichmässige (proportionale) Skala besitzen und bequem transportabel sein. Diese Eigenschaften werden, wie ich glaube, durch den nachstehend kurz beschriebenen Apparat in ausreichendem Grade erfüllt.

Das empfindlichste System, welches wir für elektrostatische Messungen besitzen, ist das Thomsonsche Quadrantenelektrometer. Es besteht aus einer leichten Nadel von leitendem Material, welche an einem dünnen leitenden Faden drehbar aufgehängt ist und in einer vierteiligen Metallbüchse (Quadrantenschachtel) schwingt. Der Drehwinkel der Nadel bei Ladung auf ein bestimmtes Potential und Anlegung einer bestimmten Potentialdifferenz an die Quadranten ist durch die Feinheit des Fadens und durch die Grösse der Nadel gegeben. Ausserdem ist er um so grösser, je enger die Quadrantenschachtel gewählt wird. Bei einem transportablen Zeigerinstrument kann man mit der Stärke des Fadens nicht unter gewisse Werte hinabgehen, wenn das Instrument nicht unpraktisch diffizil werden soll. Man ist daher gezwungen, durch Vergrösserung der Nadelfläche und Verwendung einer engen Schachtel die hohe Empfindlichkeit zu erzielen. Der Versuch zeigt jedoch, dass dies ohne weiteres nicht möglich ist, da hierdurch die Nadel in labiles Gleichgewicht kommt und gegen die Quadrantenschachtel pendelt (Fig. 224). Diese Schwierigkeit liess sich vermeiden, indem sowohl Nadel wie Schachtel in Kugelschalenform (Fig. 225) gebracht wurde, und zwar derartig, dass der Krümmungsmittelpunkt der Kugelschalen mit dem Aufhängepunkt zusammenfällt[1]). Durch eine Drehung um den Aufhängepunkt kann nun eine Annäherung der Nadel an die Wandung der Schachtel nicht mehr erfolgen, die Nadel befindet sich nun auch bei enger Schachtel in stabilem Gleichgewicht. Auf diese Weise gelang es, die erforderliche Empfindlichkeit zu erreichen. Das System gibt jedoch noch nicht die Möglichkeit, mit kurzem Zeiger grössere, der angelegten Spannung proportionale Ausschläge zu erreichen.

Fig. 224. Fig. 225.

Die Vierteilung des Quadranten lässt prinzipiell höchstens einen Drehwinkel von 90° zu; Proportionalität besteht jedoch höchtens nur über einen Winkel von 30°. Bei einer Zeigerlänge von einigen Centimetern würde man also nur eine wenige Centimeter lange Skala erhalten. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde von einem alten, vermutlich schon von Thomson herrührenden Vorschlag Gebrauch gemacht und das vierteilige System durch ein zweiteiliges, d. h. die Quadrantenschachtel durch eine Binantenschachtel ersetzt. Die Schachtel (Fig. 226) ist nur durch einen einzigen Durchmesser in zwei voneinander isolierte Teile getrennt. An die beiden Teile wird die zu messende Potentialdifferenz angelegt. Die Nadel besteht aus einer Scheibe von dünnstem Aluminiumblech, welche gleichfalls aus zwei voneinander isolierten Halbscheiben zusammen-

---

1) D. R.-G.-M. angemeldet.

gesetzt ist. Nadel und Schachtel sind aus dem oben angegebenen Grunde nicht eben, sondern in Kugelschalenform gebracht (Fig. 227). Die Zuleitung zur einen Hälfte der Nadelscheibe wird durch den oberen Draht bewirkt, diejenige zur zweiten durch den unteren, lose herabhängenden Draht. Schaltet man das Instrument in analoger Weise, wie das Quadrantenelektrometer, indem man den oberen Draht der Nadel mit dem einen Pol einer Spannungsbatterie, die untere Zuleitung mit der Erde verbindet und an die Schachtel die zu messende Potentialdifferenz

Fig. 226.

Erde

Fig. 227.

legt, so erhält man bereits über einen Winkel von etwa 60° proportionale Ausschläge. Die Skala wird doppelt so lang, wie beim Quadrantensystem. Mit dem Binantensystem vermag man

Fig. 228.

aber noch bedeutend weiter zu kommen. Eine einfache elektrostatische Berechnung zeigt nämlich, dass die Nadelscheibe bei jeder Stellung die gleiche Drehkraft durch die Potentialdifferenz der Schachtelhälften erfährt, wenn man die verfügbare Ladespannung symmetrisch auf die beiden Halbscheiben der Nadel **verteilt,** indem man die eine Halbscheibe auf positives Potential und die andere auf ebenso hohes negatives Potential ladet. Man erreicht dieses leicht durch die in Fig. 227 wiedergegebene Schaltung. Die Mitte der Ladebatterie wird an die Erde gelegt und die beiden Pole mit je einer Nadelhälfte verbunden. Kann man die Erdung der elektrischen Mitte der Spannungsquelle nicht ausführen, dann schliesst man letztere durch einen grossen Widerstand (10^5 Ohm z. B.), erdet dessen Mitte und verbindet die Nadelzuleitungen mit den Enden des Widerstandes. Durch Anwendung dieser Schaltung werden in der Tat die Nadelausschläge über einen Winkel von über 100° den angelegten Spannungen sehr nahe proportional, so dass man eine grosse, gleichmässig geteilte Skala erhält.

In nachstehender Tabelle sind Messungen wiedergegeben, die bei einer Nadelladung von $\pm$ 100 Volt und einem Aufhängedraht von 0,01 mm Stärke und 5 cm Länge erhalten wurden.

Volt	Gemessen Grad	Berechnet
2,0	15,0	14,9
4,0	30,0	29,8
6,0	44,2	44,7
8,0	60,4	59,6
10,0	77,3	74,5
12,0	91,1	89,4
13,0	101,8	96,8

In der ersten Spalte sind die an den Binanten angelegten Potentialdifferenzen in Volt angegeben. Die zweite Reihe enthält die Ausschläge in Graden und die dritte die unter Annahme vollkommener Proportionalität berechneten Ausschläge. Der Vergleich beider Spalten zeigt, dass die Abweichungen von vollkommener Proportionalität nicht grösser sind, wie bei den besten elektromagnetischen Messapparaten. Die kleinen Unterschiede beruhen wohl grösstenteils darauf, dass die an die Schachtel angelegte

Spannung einseitig und nicht in der elektrischen Mitte geerdet wurde. Ein symmetrisches Anlegen der zu messenden Potentialdifferenz ist natürlich meist unausführbar. Die verbleibenden kleinen Abweichungen können jederzeit entweder direkt bei Anfertigung der Skala berücksichtigt oder an den abgelesenen Ausschlägen als Korrektion angebracht werden.

Bei Verwendung eines Wollastondrahtes von 0,007 mm Stärke oder Anwendung höherer Ladespannung lässt sich die Empfindlichkeit leicht noch fünffach steigern, doch ist dann die Proportionalität der Ausschläge etwas unvollkommener. In der Kompensationsschaltung kann man mit dem Apparat unter Verwendung eines kleinen Ablesemikroskopes Messungen bis auf 1 Millivolt ausführen. Ohne Ladungsbatterie gibt das Instrument in idiostatischer Schaltung Ausschläge, die über die ganze Skala dem Quadrat der angelegten Spannung proportional sind. Unter den oben angegebenen Bedingungen erhält man z. B. die nachstehenden Zeigerausschläge. Die berechneten Werte sind mit Hilfe der Gleichung $a = 0{,}0376\, E^2$ erhalten.

Volt	a	
	Gemessen Grad	Berechnet
10,0	3,7	3,8
20,0	15,3	15,0
30,0	33,9	33,8
40,0	62,0	60,2
50,0	95,6	94,0

In dieser Schaltung ist das Instrument zu Messungen von Wechselstromspannungen sehr geeignet. Die Ausschläge sind völlig unabhängig von der Frequenz des Wechselstromes. Bei 3000 Perioden pro Sekunde waren Abweichungen von den entsprechenden Gleichstromeinstellungen nicht wahrzunehmen. Es sei noch erwähnt, dass alle Isolationen an dem Instrument in Bernstein ausgeführt sind. Bei der Ausführung vorstehender Untersuchung hatte ich mich der wertvollen Unterstützung des Institutsmechanikers, Herrn P. Almstedts, zu erfreuen. Der Apparat wird in den optischen Werkstätten von G. Bartels in Göttingen zum Preise von 90 Mk. hergestellt.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 19. Juli 1906:

12m. C. 13382. Verfahren zur Herstellung von Erdalkalisalzen in kolloïdaler oder gelatinöser Form. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. 6. 2. 05.

12n. J. 8728. Verfahren zur Darstellung von Metalloxyden durch Oxydation von fein zerteiltem Metall. H. Jaeger, Kalk a. Rh. 21. 10. 05.

12o. C. 13753. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau bei Berlin. 1. 7. 05.

12q. K. 28756. Verfahren zur Darstellung von 1, 2-Diazooxydnaphtalinsulfosäuren; Zus. z. Anm. K. 28207. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 18. 1. 05.

21h. J. 6372. Elektrischer Ofen, dessen Wandungen mit Leitern zweiter Klasse ausgekleidet sind. B. von Ischewski, Kiew, Russl. 28. 8. 01.

32b. A. 12351. Verfahren zur nassen Vergoldung von Glas, Porzellan und anderen nicht metallischen und die Elektrizität nicht leitenden Körpern. Carl Aufsbergs Erben: Wwe. C. H. E. Aufsberg, geb. Seiler, Wiesbaden. 4. 9. 05.

Vom 23. Juli 1906:

12i. C. 13689. Apparat zur Ausführung des Verfahrens der Darstellung von Salpetersäure oder dergl. aus Luft, bezw. anderen Gasgemischen. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 10. 6. 05.

12n. L. 18934. Verfahren zur Gewinnung schwer löslicher Verbindungen der destillierbaren Schwermetalle. C. Luckow, Köln. 10. 12. 03.

12o. A. 12718. Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 6. 1. 06.

12p. F. 19493. Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins. M. Freund, Frankfurt a. M. 9. 11. 04.

21c. G. 21897. Einrichtung bei elektrischen Anlagen mit Turbo-Dynamo- und Akkumulatorenbetrieb zur Steuerung des Treibmittelzuflusses zur Turbine und der Verbindung zwischen Batterie und Dynamomaschine. M. Grob, Winterthur, Schweiz. 23. 9. 05.

26b. B. 41022. Geformte Karbidkörper für Acetylenentwickler mit Karbidbespülung. J. Buck und H. Them, Dinglingen, Bad. 29. 9. 05.

Vom 26. Juli 1906:

12e. Sch. 23481. Gaswascher für Hochofengase. W. Schwarz, Dortmund. 6. 3. 05.

12o. B. 38311. Verfahren zur Herstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol. A. Béhal, P. Magnier, und Ch. Tissier, Paris. 1. 6. 04.

12o. K. 30153. Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren; Zusatz z. Anm. K. 29850. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 11. 8. 05.

12o. K. 30451. Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren; Zusatz zu Anm. K. 29850. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 3. 10. 05.

12 o. Sch. 24456. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäure, Nitroanthrachinon und Nitrodioxyanthrachinon aus Anthracen. F. Schoenbeck und J. Jaffe, Leipzig. 7. 10 05.

21 f. J. 8917. Ausführungsform des Verfahrens nach Anm. J. 8480 zur Herstellung von Glühfäden aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle; Zusatz z. Anm. J. 8480. Wolframlampen Akt.-Ges., Augsburg. 5 2. 06.

21 h. M. 28618. Verfahren zur elektrothermischen Metallbearbeitung gemäss Patentanmeld. M. 28180 IV/21 h; Zusatz z. Anm. 28180. V. Mitkevitch, St. Petersburg. 24. 11. 05.

40 a. C. 13295. Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldführenden Gewässern durch Amalgamierung. H. C. Ciantar und U. Ciantar, London. 11. 1. 05.

Vom 30. Juli 1906:

12 i. P. 15803. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. F. Projahn, Stolberg b. Aachen. 20. 6. 02.

12 o. C. 12606. Verfahren zur Darstellung von Isoborneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 26. 3. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83 bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 7. 12. 03 anerkannt.

12 o. C. 13918. Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 4. 9. 05.

12 o. C. 14260. Verfahren zur Darstellung von Festsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid; Zusatz z. Anm. C. 13918. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 16. 1. 06.

12 o. W. 24756. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonpolysulfosäuren aus Anthrachinon oder Anthrachinonsulfosäuren durch Sulfurieren in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen. Fa. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 5. 5. 03.

12 p. F. 20957. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28. 11. 05.

22 e. B. 41564. Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29. 11. 05.

22 f. F. 20860. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss, Lithopon und Zinksulfid. J. Frölich, Frankfurt a. O. 7. 11. 05.

40 c. K. 29964. Verfahren zur Behandlung von Erzen und Hüttenerzeugnissen im elektrischen Ofen. K. Kaiser, Berlin. 19. 7. 05.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 30. Juli 1906:

21 b. Z. 3996. Zink-Bleisuperoxyd-Element mit einer Elektrolytflüssigkeit. 10. 7. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 23. Juli 1906:

12 i. 175096. Verfahren zur Darstellung von Alkalinitrat. Kunheim & Co., Rheinau, Chemische Fabrik, Rheinau bei Mannheim. 1. 5. 04.

12 p. 175097. Verfahren zur Herstellung von Bornylestern der aromatischen Monooxykarbonsäuren. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 3. 12. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 7. 12. 03 anerkannt.)

12 o. 175209 Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl. Weinland und Schmid, Tübingen. 17. 2. 05.

12 o. 175295. Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder deren Derivaten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30. 7. 03.

21 b. 175213. Positive Polelektrode für elektrische Sammler, die gemäss Patent 154224 aus trichterförmigen, übereinandergeschichteten, an einem zentralen Bleikern befestigten und in radialer Richtung eingeschnittenen Metall-Lamellen gebildet ist. M. Schneider, Dresden-Radebeul. 21. 5. 05.

21 c. 175121. Schutzvorrichtung für Klemmen an elektrischen Sammlern oder dergl. A. Robben, Hasselt, Belg. 3. 1. 06.

21 c. 175214. Einrichtung zur Ladung transportabler Sammlerbatterieen aus einem Drei- oder Mehrleiternetze; Zus. z. Pat. 174220. Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges., Berlin. 31. 1. 06.

21 h. 175128. Elektrode für elektrische Oefen. E. F. Price, G. E. Cox und J. G. Marshall, Niagara Falls, V. St. A. 22. 3 05.

48 a. 175102. Verfahren, auf Weichmetallmatrizen befindliche galvanoplastische Niederschläge vom Matrizenmetall durch Erhitzen zu trennen. E. Albert, München. 13. 4. 04.

Vom 30. Juli 1906:

12 k. 175401. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Ueberleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf. G. W. Ireland und H. St. Sugden, London. 6. 10. 03.

12 m. 175416. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd aus Bauxit. F. Curtius & Co., Duisburg a. Rh. 22. 5. 04.

12 o. 175415. Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18. 2. 05.

32 a. 175385. Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem Quarzglas. Fa. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 27. 10. 04.

32 b. 175386. Verfahren zur Vereinigung von Glasstücken, besonders Glasplatten in galvanisch erzeugten Metallumrahmungen. F. Moldenhauer, Berlin. 5. 1. 05.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate vom Datum der Veröffentlichung an in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 4. Juli 1906:

1905.

10881. Vautin. Darstellung von geschmolzenen Metallen und Legierungen aus Oxyden und anderen Verbindungen.

12870. Goldschmidt & Weber. Entzinnen von verzinntem Blech.

13433. Mac Ivor, Tradd and Metals Extraction Corp. Ltd. Behandlung von komplexen goldhaltigen Erzen.

13471. Harry W. Cox, Ltd., and Mitchard. Akkumulatorgitter und Giessform dafür.

13696. Hamilton & Ferranti, Ltd. Wechselstrommessapparat.

17152. Clarke. Apparat zur Bewegung elektrolytischer Lösungen.

26987. Hartung. Elektrische Glühlampe nach dem Nernsttypus.

1906.

7597. Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget. Elektrisch geheizte Schachtöfen. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 30. 3. 05.)

7819. Ephraim. Verfahren zur Darstellung von lichtechtem Lithopon. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 1. 4. 05.)

11371. Tcherniak. Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus ihrer wässerigen Lösung.

Vom 11. Juli 1906:

1905.

14030. Piper. Elektrolytischer Apparat zur Messung von Strommengen.

17267. Langlands & O'Connor. Apparat zur Darstellung von $(NH_4)_2SO_4$.

24003. Lake (Parker). Darstellung von metallischem Iridium.

1906.

4951. Paulet. Elektrizitätsmesser. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 1. 3. 05.)

4951 A. Paulet. Elektrizitätsmesser. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 6. 6. 05).

5901. Brünler. Verfahren zur Verwertung von Luftstickstoff durch Oxydation desselben und Umwandlung des Produktes in Salpetersäure oder salpetersaure Salze.

Vom 18. Juli 1906:

1905.

14400. Ruzicka. Elektrischer Widerstand.

24724. Clark (Darmstädter). Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metallrohren und anderen Körpern.

1906.

1280. Barnes. Extraktion von Flüssigkeiten aus festen Stoffen.

3417. Schatz. Apparat zur Gasanalyse. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 11. 5. 05.)

11498. Trunkhahn Verfahren zur Gewinnung elektrolytischer Metallniederschläge.

Vom 25. Juli 1906:

1905.

14889 A. Coridori. Methode zur Isolierung von elektrischen Drähten und Kabeln.

22673. Knight. Akkumulatorbatterie. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 16. 11. 04.)

BERICHTIGUNGEN.

In Nr. 30 vom 27. Juli ist auf S. 519 der Vortrag referiert, den ich über „Optische Analyse der Industriegase" gehalten habe. Dabei ist in einem Punkte ein Versehen untergelaufen, zu dessen Berichtigung die nachstehende ausführliche Wiedergabe der bezüglichen Vortragsstelle dienen möge:

„Zu Beginn der Versuche war eine prinzipielle Entscheidung zwischen zwei möglichen Beobachtungsweisen zu treffen. Der relative Brechungskoëffizient eines Gases gegen ein anderes ist der Quotient aus den absoluten Brechungsexponenten beider, d. h. aus den Brechungskoëffizienten, die sie einzeln gegen das Vakuum besitzen. Der um eins verminderte absolute Brechungskoëffizient, d. h. die brechende Kraft, ist dem Drucke direkt, der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Befinden sich die Gase, deren relativer Brechungskoëffizient bestimmt werden soll, bei gleicher Temperatur, so kann man durch Druckänderung des einen ihren relativen Brechungsexponenten gleich eins machen. Die brechenden Kräfte verhalten sich in diesem Falle umgekehrt wie die Drucke, unter denen die Gase stehen. Eine Temperaturänderung, welche die verglichenen Gase gleichmässig trifft, ändert dann bei gleichbleibendem Druckverhältnis die Anzeige des Instruments nicht, so dass man unabhängig wird von den Temperaturschwankungen des Beobachtungsraumes. Nach dieser Methode hat Dulong seine Werte bestimmt.

Das Verfahren ist indessen keiner automatischen Ausführung fähig. Es fordert einen Beobachter, welcher die Drucke immer wieder so einstellt, dass der Brechungskoëffizient gleich eins, der Lichtstrahl also unabgelenkt bleibt.

Wählt man hingegen ein Verfahren, bei welchem der Druck und die Temperatur bei den verglichenen Gasen übereinstimmen, so ändert sich die Lichtbrechung bei demselben Gaspaar mit den wechselnden Druck- und Temperaturverhältnissen des Beobachtungsraumes. Glücklicherweise ist aber diese Aenderung bei den praktisch in Frage kommenden atmosphärischen Schwankungen genügend klein, um die technische Verwendung von Anordnungen zu gestatten, bei denen Druck und Temperatur des Gaspaares übereinstimmen."

F. Haber.

Kapillare Erscheinungen.

S. 514, erste Spalte, Z. 2 v. u. lies 86 statt 84 und 1,10 statt 1,17 — S. 514, zweite Spalte, Z. 9 v. u. muss der Zahlenfaktor der Gleichung 0,0116 statt 0,0166 heissen.

Wl. Kistiakowsky.

Abscheidungsspannung von OH'-Ion.

Durch Herrn Professor Nernst wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass die auf S 487 stehende Bemerkung betreffs der gleichen Abscheidungsspannung von O''- und OH'-Ion einer Korrektur bedarf. Eine gleiche Abscheidungsspannung zweier mit einem anderen Stoff (hier das $H^{\cdot}$-Ion), also auch miteinander im Gleichgewicht stehender Ionen ist nur dann zu fordern, wenn die Abscheidung der beiden fraglichen Ionen reversibel geschieht; das ist aber wahrscheinlich bei der Entladung

von OH' nicht der Fall. Wir haben bei der Wasserelektrolyse drei Vorgänge zu unterscheiden: 1. der von Glaser beobachtete und von Bose bestätigte Knickpunkt der Zersetzungskurve des Wassers bei 1,08 Volt entspricht einer von Nernst geäusserten Vermutung nach der Bildung eines Platinoxydes; dieser Punkt ist also keine Naturkonstante des Wassers, sondern ist von dem Elektrodenmaterial abhängig; 2. die Abscheidungsspannung des O''-Ions liegt bei 1,23 Volt, dem durch die neueren Untersuchungen und Berechnungen von Nernst und von Haber durchaus sichergestellten Wert für die EMK der Knallgaskette; 3. OH'-Ionen werden 1,67 Volt entladen, und der Unterschied von (1,67 — 1,23 =) 0,44 Volt entspricht dem Energieverlust durch die der Abscheidung folgende irreversible Reaktion $OH + OH = H_2O + O$. Dass es sich bei 1,67 um eine OH'-Abscheidung handelt, wird bekanntlich u. a. besonders dadurch wahrscheinlich gemacht, dass eine Aenderung der OH'-Konzentration einen ganz ähnlichen Einfluss auf die Form der Kurve ausübt, wie z. B. die Aenderung der $Ag^{\cdot}$-Konzentration auf die kathodische Zersetzungsspannungskurve von Silberlösungen; mit wachsender OH'-Konzentration nimmt der Knickpunkt bei 1,67 Volt an Schärfe zu. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Dipl.-Ing. P. Görens erhielt einen Lehrauftrag für Metallographie und Probierkunde.

Berlin (Universität). Unser Ehrenmitglied Geh.-R. Prof. Dr. H. Landolt feierte sein 50jähriges Dozentenjubiläum. — Prof. Dr. Röntgen-München lehnte den Ruf als Nachfolger Drudes ab. — Geh.-R. Prof. Dr. H. Jahn ist an den Folgen einer Blinddarmoperation im Alter von 53 Jahren gestorben. — Direktor P. Scheffer habilitierte sich für Photographie. — Der Dozent an der Militärtechnischen Akademie und Hilfschemiker beim Militärversuchsamt Dr. Poppenburg wurde zum etatsmässigen Zivillehrer an der Akademie ernannt. — (Landwirtschaftliche Hochschule.) Privatdozent Dr. W. Caspari wurde als physiologischer Chemiker an der pathologisch-anatomischen Anstalt des Krankenhauses Friedrichshain angestellt. — Die Deutsche Chemische Gesellschaft verlieh bei Gelegenheit des Teerfarbenjubiläums dem Dr.-Ing. h. c. Professor W. H. Perkin sen. die Hofmannmedaille wegen seiner Verdienste um die Teerfarbenchemie. — Im Anschluss an das Hofmannhaus will die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie ein Verwaltungsgebäude errichten, das 500000 Mk. kosten soll.

Chicago (Universität). Dr. W. Koch wurde zum Professor für physiologische Chemie ernannt.

Czernowitz. Hofrat Prof. Dr. Pribram tritt in den Ruhestand.

Erlangen. Prof. Dr. A. Wehnelt (Physik) erhielt vom Franklin-Institut in Philadelphia die Medaille mit Prämie der John Scott-Stiftung.

Freiberg i. S. Der technische Direktor des Annen-Gussstahlwerkes A.-G., Dipl.-Ing. J. Galli, wurde als Nachfolger von A. Ledebur als Professor für Eisenhüttenkunde und mechanisch-metallurgische Technologie berufen.

Hohenheim. Dr. B. Harms wurde als Ordinarius an die hiesige Landwirtschaftliche Hochschule berufen.

Karlsruhe. An Stelle von Prof. Dr. M. Le Blanc wurde Prof. Dr. F. Haber zum o. Professor und Direktor des elektrochemischen und physikalisch-chemischen Institutes ernannt.

Leipzig. Der Chef der bekannten Firma Schimmel & Co., Hermann Fritzsche, ist gestorben.

London. Anlässlich des Jubiläums der Teerfarbenindustrie wurde Prof. W. H. Perkin in den Ritterstand erhoben.

München (Universität). Prof. Dr. A. Sommerfeld-Aachen (Mathematik und Mechanik) wurde als o. Professor berufen. — Dr. W. Prandtl habilitierte sich für Chemie. — (Technische Hochschule.) Professor Perkin-London wurde zum Dr.-Ing. h. c. ernannt. — (Deutsches Museum). Der Rektor der Universität Heidelberg, Se. Königl. Hoheit der Grossherzog von Baden, hat ein Bildnis von Bunsen für den Ehrensaal des Museums gestiftet.

Paris. Zwei neue pharmazeutische Stiftungen sind gegründet worden: der Prix Pierre Vigier, der jährlich, und der Prix Leroy, der alle zwei Jahre verteilt werden soll.

Prätoria. Zwischen Prätoria und Johannisburg wird eine Universität oder Technische Hochschule gegründet. Die nötige Summe hat der verstorbene Millionär Beit hinterlassen.

Prag (Böhmische Technische Hochschule). Privatdozent Dr. E. Votoček wurde zum a. o. Professor für organische Chemie ernannt.

Rom Prof. Dr. Stanislao Cannizzaro, Ehrenmitglied der Bunsen-Gesellschaft, feierte seinen 80. Geburtstag.

Strassburg. Dr. F. Henle habilitierte sich für Chemie.

Stuttgart. Prof. Dr. E. Müller-Braunschweig wurde als o. Professor für physikalische Chemie, Elektrochemie und chemische Technologie berufen.

Tübingen. Dr. H. Happel habilitierte sich für Physik.

Wien (Universität). Professor der Chemie Hofrat Dr. A. Lieben hielt seine Abschiedsvorlesung; er zieht sich von der Lehrtätigkeit zurück, auf sein Ehrenjahr verzichtend.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1131. Baur, Dr. Emil, Halensee bei Berlin, Kronprinzendamm 7.

„ 1132. Wegelius, Henrik, Helsingfors (Finnland), Boulevardgatan 6.

Adressenänderungen.

Nr. 276. Kayser & Co., jetzt: Berlin NW. 40, Hindersin-Strasse.

Nr. 413. Thiemann, jetzt: Freiberg (Sa.), Rittergasse 6, II.

„ 940. Clark, jetzt: 12 South Cliff St., Ansonia, Conn., V. St. A.

„ 1016. Herzog, jetzt: Karlsruhe, Westendstr. 36.

„ 1024. Ebler, jetzt: Heidelberg-Neuenheim, Keplerstrasse 27.

„ 1054. Treitschke, jetzt: Erfurt, Marktstrasse 34.

„ 1060. Reiss, jetzt: Frankfurt a. M. 4, Bockenheimer Landstrasse 63.

„ 1061. Traube, jetzt: Berlin, Motzstrasse 90.

„ 1064. Teletow, jetzt: Dr., Riga, Polytechnisches Institut, Chemisches Laboratorium.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 17. August 1906. Nr. 33. (S. 617—648.)

BESTIMMUNG DER SCHMELZPUNKTE VERMITTELST DER OPTISCHEN METHODE.

Von *C. Doelter.*

Es gibt Stoffe, bei welchen die übliche Bestimmung der Schmelzpunkte vermittelst der thermischen Methode nicht zu genauen Resultaten führt, nämlich bei solchen, deren Schmelzgeschwindigkeit sehr klein ist; bei ihnen findet kein wahrnehmbarer Stillstand des Thermometers (resp. Pyrometers) beim Schmelzpunkte statt. Die Temperatur-Zeitkurve hat dann kein geradliniges, horizontales Stück, und ist bei solchen Körpern ein scharfer Schmelzpunkt nicht wahrnehmbar; das Intervall, welches durch die Punkte Schmelzbeginn und völlige Ueberführung in flüssige Phase gegeben wird, kann auch sehr gross sein.

Solche Körper, deren Schmelzgeschwindigkeit und auch Erstarrungsgeschwindigkeit sehr klein ist, finden wir unter den Silikaten, und ich teilte [1]) diese in solche von scharfem Schmelzpunkte, geringerer Viskosität und in solche von grosser Viskosität, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen; zu den ersteren gehört wohl die Mehrheit der Silikate.

Um die Schmelzpunkte obiger Silikate zu bestimmen, muss man von der thermischen Methode absehen und optische Methoden anwenden; es gibt deren verschiedene, von welchen ich aber nur eine hier eingehender würdige. Wie ich auch früher anführte, dürfte bei den letztgenannten Körpern wahrscheinlich die Dissociation die Ursache der Erscheinung sein, dass ein scharfer Schmelzpunkt nicht vorkommt, doch sind die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt. Es muss aber hervorgehoben werden, dass gerade die komplexen Alumo-Silikate zu den Silikaten gehören, die keinen scharfen Schmelzpunkt geben, und dass diese zumeist eine sehr geringe Kristallisationsgeschwindigkeit zeigen.

Wenn man die Schmelzpunkte, die verschiedene Beobachter bei Silikaten erhielten, vergleicht, so findet man zum Teil ganz überraschende Unterschiede, die keine einfachen Beobachtungsfehler sein können, während man für andere Silikate, nämlich für solche mit scharfem Schmelzpunkte, gut übereinstimmende Resultate findet; dies zeigt, dass bei ersteren der Schmelzpunkt sehr schwer zu fixieren ist. Ein Beispiel davon bieten die Feldspate, für welche Day und Allen fanden [2]):

Albit	$(NaAlSi_3O_8)$	1225°
Oligoklas . .	$\left.\begin{array}{r}2\,NaAlSi_3O_8\\CaAlSi_2O_8\end{array}\right\}$	1360°
Labrador . .	$\left.\begin{array}{r}NaAlSi_3O_8\\2\,CaAlSi_2O_8\end{array}\right\}$	1463°
Anorthit . .	$(CaAlSi_2O_8)$	1532°

Diese Zahlen, namentlich die beiden letzten, liegen bis 200° höher als die von mir nach verschiedenen Methoden gefundenen. Day und Allen [1]) wandten die übliche thermische Methode an, während ich zumeist optische Methoden verfolgte. Allerdings habe ich natürliche Feldspate untersucht, während jene Autoren auf künstlichem Wege dargestellte untersuchten. Doch zeigten die von ihnen erhaltenen künstlichen Feldspate dieselben optischen Eigenschaften wie die natürlichen. Dies würde allerdings noch nicht mit Sicherheit bezeugen, dass es sich um ganz idente Kristallarten handelt, obgleich es in diesem Falle sehr wahrscheinlich ist. Ich möchte hier auf den Umstand aufmerksam machen, dass ein Silikat, welches genau der chemischen Zusammensetzung eines natürlichen Silikates entspricht, bei der künstlichen Darstellung trotzdem eine polymorphe Phase darstellen kann. Die optische Prüfung, sowie die des Volumens kann allerdings in vielen Fällen darüber Aufschluss geben, ob wirklich dieselbe Kristallart vorliegt oder nicht, aber es sind auch Fälle denkbar, wo die Differenzen der optischen Eigenschaften sowie des Volumens sehr geringe sein können, aber trotzdem eine polymorphe Kristallart vorliegen kann, die sich im Schmelzpunkt bedeutend unterscheidet [2]). Aber jedenfalls sind solche Fälle nicht häufig.

Ferner kommt der Umstand in Betracht, dass die natürlichen Silikate immer kleine Abweichungen in ihrer chemischen Zusammensetzung von jener der künstlichen zeigen, ohne dass man deshalb erstere als unreine bezeichnen könnte. Die natürlichen Feldspate enthalten nämlich stets kleine Mengen, etwa $^1/_2$ %, isomorpher Silikate beigemengt, weil eben die Tendenz, isomorphe Salze aufzunehmen, eine sehr verbreitete ist und in der Natur ungemischte Verbindungen sehr selten sind.

Ganz gelöst kann die Frage nur dann werden, wenn künstliche und natürliche Feldspate nach derselben Methode untersucht werden. Es ist

1) Sitzungsber. Wiener Akademie **115**, I, Mai 1906; vergl. auch Z. f. Elektroch. **12**, 413 (1906).
2) Zeitschr. physik. Chemie **54**, 25 (1906).

1) Zeitschr. physik. Chemie **54**, 25 (1906).
2) Vergleiche daneben meine Silikatschmelzen IV, Sitzungsber. Wiener Akademie **115**, 1906 (April-Heft).

aber nicht möglich, z. B. genügend grosse Mengen des natürlichen Anorthits zu erhalten, um denselben nach der thermischen Methode zu untersuchen, weil eben grosse Mengen nicht leicht in reinem Zustande vorhanden sind. Es müssen daher künstliche Feldspate nach der optischen Methode untersucht werden, aber zu diesem Zwecke müssen diese vollkommen glasfrei erhalten werden, wozu es besonderer Vorrichtungen bedarf, und gelang mir eine solche vorläufig nur bei einigen davon.

Ich bin durch viele Versuche zu dem Resultate gekommen, dass bei solchen Silikaten die thermische Methode überhaupt nicht verwendbar ist, da die Zeit-Temperaturkurve hier nahezu geradlinig[1]) verläuft und keinen Knickpunkt noch horizontalen Teil zeigt. Es muss in diesen Fällen die optische Methode angewendet werden, man kann dies derart ausführen, dass man von Zeit zu Zeit dem im elektrischen Ofen befindlichen Körper eine Probe entnimmt und unter dem Mikroskop untersucht, ob Schmelzung stattgefunden hat. Man kann sich dann überzeugen, dass bei langsamen Erhitzen zumeist ein Punkt sich ergibt, bei welchem ein kleiner Teil des Pulvers geschmolzen ist, während der andere Teil unverändert bleibt, allmählich wird bei steigender Temperatur immer mehr der kristallisierten Phase in den flüssigen Zustand übergeführt. Es ist nun denkbar, dass solche Silikate, deren Schmelzgeschwindigkeit so gering ist, als eigentlichen Schmelzpunkt den unteren Punkt, bei welchem die Schmelzung beginnt, haben, und dass man bei Verharren auf diesem Punkte durch sehr lange Zeiträume die ganze Masse zum Schmelzen bringen müsste.

Bei denjenigen Silikaten, deren Schmelzgeschwindigkeit gross ist, lässt sich der Schmelzpunkt nach der üblichen thermischen Methode durch Stillstand der Temperatur beim Schmelzpunkte bestimmen, was aber bei den anderen Silikaten, bei denen die Schmelzgeschwindigkeit eine sehr kleine ist, nicht durchführbar ist.

Disposition des Apparates.

Um bei kleinen Mengen auf optischem Wege den Schmelzpunkt zu bestimmen, ist die Methode vermittelst meines Kristallisationsmikroskopes[2]) für hohe Temperaturen am geeignetsten.

Dazu kann jedes Mikroskop dienen, doch habe ich ein solches konstruiert, bei welchem die Einschaltung eines elektrischen Ofens besonders leicht möglich ist. Selbstverständlich bedarf es zu diesem Zwecke keiner starken Vergrösserung.

Zwischen Objekttisch und Objektiv des Mikroskopes wird ein kleiner elektrischer Ofen von Heraeus, dessen Temperatur durch passende, besondere Widerstände genau regulierbar ist, eingeschoben. In diesem Ofen befindet sich eine kleine Schale aus Quarzglas, in welcher sich das zu untersuchende Pulver befindet. Zur Messung der Temperatur des Pulvers wird ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüftes Thermo-Element (nach Le Chatelier) verwendet, dessen Lötstelle in das Pulver eintaucht und mit einem Präzisionsgalvanometer von Siemens & Halske in Verbindung ist. Anfangs verwendete ich kleine niedrige Oefen, da jedoch in ihnen die Temperatur nicht so genau messbar ist, habe ich jetzt einen Ofen von $10^1/_2$ cm Höhe konstruieren lassen, in dessen Mitte Quarzglasschale und Thermo-Element (ohne Schutzrohr) ruhen. Man muss sehr darauf achten, dass das Thermo-Element tief in den Ofen eintaucht, und zwar mindestens 6 cm, weil sonst die Temperatur etwas zu niedrig befunden wurde; bei dem kleinen Ofen von nur 6 m Höhe erhielt ich um 10 bis 15^0 zu niedere Temperaturen des Goldschmelzpunktes. Man kann, um den Uebelstand zu beheben, die Drähte des Thermo-Elementes zweimal durch den Ofen gehen lassen (d. h. zuerst durch die ganze Länge des Ofens und dann nochmals bis zur Quarzglasschale). Trifft man diese Vorsichtsmassregel, so wird jener Fehler behoben und man kann den Goldschmelzpunkt genau bestimmen. Im Ofen von 11 cm Höhe ergibt sich aber schon bei einfachem Eintauchen des Thermo-Elementes kein Unterschied mehr. (Der Punkt, bei welchem die Goldstäubchen sich zu einer Kugel vereinigen, ist sehr scharf zu beobachten.) Das Pulver des zu untersuchenden Stoffes wird so in die Schale gestreut, dass die Formen genau verfolgt werden können.

Man beobachtet nun das Verhalten einer kleinen Menge des Pulvers bei der Erhitzung: es erfolgt zunächst eine Rundung der Ecken der Kristallbruchstücke, dann erfolgt die der Kanten und der früher eckigen Bruchstücke, bis diese zu einem hellen, glasigen Tropfen zusammengeschmolzen sind; wenn alle Bruchstücke zu solchen umgewandelt sind, wobei es vorkommt, dass benachbarte Tropfen zusammenfliessen, andere sich teilen, so haben wir die Umwandlung der kristallisierten Phase in die isotrop-glasige erreicht, und wir erkennen, dass zwischen Beginn der Schmelzung und diesem Punkt bei manchen Silikaten ein erheblicher Temperaturunterschied — bis 100^0 — liegen kann, während die einfachen Silikate nur einen solchen von 15 bis 30^0 zeigen.

Würde man nun den unteren Punkt als Schmelzpunkt annehmen, so müsste man, wie Day und Allen für Albit vermuten, zu dem Resultate kommen, dass hier Körper vorliegen,

1) Darin bin ich mit Day und Allen in Uebereinstimmung (Zeitschr. physik. Chemie **53**, 22 [1906]).

2) C. Doelter, Physikal.-Chemische Mineralogie 130.

bei welchen man den Schmelzpunkt überschreiten kann. Ich glaube aber, dass diese Stoffe überhaupt keinen scharfen Schmelzpunkt haben. Denkbar wäre es immerhin noch; diese Frage kann allerdings nur durch sehr langwierige und mühsame Experimente entschieden werden, die eben grossen technischen Schwierigkeiten begegnen, und zu diesem Zwecke müsste man solche Stoffe, wie z. B. Albit, durch mehrere Wochen lang bei der konstanten Temperatur des unteren Schmelzpunktes erhalten.

Bei den einfach zusammengesetzten Silikaten ist zwar auch der Punkt, bei dem das Schmelzen anfängt, und der Punkt, bei welchem alles isotrop ist, nicht vollkommen identisch, aber der Unterschied ist ein ganz geringer, er beträgt nur 20 bis 30°. Bei diesen gibt nun die optische Methode und die thermische ziemlich übereinstimmende Resultate, weil hier die Wärmeabsorption ziemlich in dem oberen Punkte des Intervalles sich bemerkbar macht, daher stimmen verschiedene Beobachter auch bei verschiedenen Methoden überein.

Der früher genannte Punkt ist aber nicht immer der, bei welchem das Silikat[1]) dünnflüssig geworden ist, denn wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, wird die innere Reibung auch ganz allmählich abnehmen, davon machen nur die einfachen Silikate, wie Augit und andere, eine Ausnahme, bei diesen erfolgt die Verflüssigung, d. h. die Abnahme der inneren Reibung ziemlich schnell und meist wenige Grade über dem Schmelzpunkt, während bei Leucit, Albit, Labradorit die Umwandlung in die isotrope Phase sich bei grosser Viskosität der Schmelze vollzieht und nun erst mit eben diesem Punkte die Abnahme der inneren Reibung aber nicht diskontinuierlich, sondern allmählich erfolgt, und wir haben zumeist daher keinen scharfen Temperaturpunkt zu verzeichnen.

Photographieren der Schmelzvorgänge.

Es ist von grosser Wichtigkeit, den Schmelzvorgang direkt durch Photogramme zu fixieren. Es wird zuerst bei 20° eine Photographie aufgenommen, dann eine solche unter dem Schmelzpunkte, solange keine Veränderung stattgefunden hat. Dann wurden Mikrophotographieen bei Beginn des Schmelzens und bei Eintritt des glasig-isotropen Zustandes ausgeführt, wie auch nach der Wiedererstarrung unterhalb des Schmelzpunktes oder auch noch zwischen jenen Punkten. Ein Uebelstand, der früher nicht ganz behoben werden konnte, war der, dass namentlich unter 1200° die Expositionszeit zu lange währte, nämlich 2 bis 3 Minuten. Vor ganz kurzem gelang es mir jedoch, mit Farbenfiltern, die Hofrat Eder in Wien mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, die Expositionszeit bedeutend zu verkürzen, indem ein orange Farbenfilter angewandt wurde. Ich wandte nun auf den Rat des genannten Herrn, entsprechend dem vom Ofen emittierten Lichte bis 1200° ein Rotfilter, bis 1300° Orangefilter und von da ein Gelbfilter an. Die Expositionszeit ist bei letzterem nur noch 10 Sekunden, bei ersterem 20 Sekunden, und ist nunmehr das Problem des Photographierens der Schmelzen im eigenen Lichte ganz gelöst.

Die Schmelzpunkte der Feldspate[1]).

Nach dieser Methode habe ich für diese Silikate Werte gefunden, welche mit denen von Day und Allen nicht übereinstimmen, sondern viel tiefer liegen.

Albit ($Na\,Al\,Si_3\,O_8$). Beginn der Schmelzung 1130°. Totale Ueberführung in die amorphe Phase 1215° (letzterer Punkt stimmt ziemlich gut mit dem berechneten Schmelzpunkte von Day und Allen überein.)

Oligoklas $2\,Na\,Al\,Si_3\,O_8 \cdot Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$. Beginn der Schmelzung 1160°. Totale Ueberführung in die isotrope Phase 1240°.

Labradorit $3\,Na\,Al\,Si_3\,O_8 \cdot 4\,Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$. Beginn der Schmelzung 1185°. Totale Umwandlung 1275°.

Anorthit $Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$. Beginn der Schmelzung 1255°. Totale Umwandlung in die isotrope Phase 1340°.

Der untersuchte Anorthit[2]) war gereinigt worden; er bezieht sich auf solchen, welcher vom Vesuv stammt, sowie den aus Japan (Misakeshima), dessen Analyse mir Herr Dr. Ynouye in Tokio mitteilte:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
44,03	36,80	12,29	0,20	0,23	0,12

Um zu zeigen, wie die Untersuchung durchgeführt wird, will ich den Vorgang bei reinem Andesin-Labradorit von St. Rafael zeigen, dessen Zusammensetzung nach einer Analyse von Sipöcz ist:

SiO_2	M_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO
58,48	26,94	8,21	6,87	0,50	0,11

1) Die Eigenschaft solcher Silikate, glasig zu werden ohne ihre Viskosität zu verlieren, könnte vielleicht auch so gedeutet werden, dass in dem Momente des Glasigwerdens noch unsichtbare Kristallteilchen vorhanden wären, die erst bei vollständigem Flüssigwerden ganz verschwinden würden.

1) Dass die Schmelzpunkte dieser isomorphen Salze auch für den physikalischen Chemiker grosses Interesse haben, zeigt die Arbeit von van Laar (Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 1906).

2) Sitzungsber. Wiener Akademie **115**, Mai 1906. Der Anorthit, den ich untersuchte, enthielt keine Magnesia, aber eine Spur *K*.

Durch die Freundlichkeit des Herrn F. Becke in Wien hatte ich ein Bruchstück, welches dieser Analyse entsprach und von Schuster optisch untersucht war, erhalten.

Zeit	Temp. in Grad	Verhalten des Feldspats.
5	1180	Keine Veränderung.
5[5]	1190	An einzelnen Stellen unbedeutende Rundung von Ecken.
5[15]	1210	Abrundung von Kanten.
5[20]	1220	Einzelne Tropfen bilden sich.
5[25]	1230	Starke Tropfenbildung.
5[30]	1240	Fast alles ist flüssig, ein kleiner Teil ist dünnflüssig und fliesst in durchsichtiger sehr dünner Schicht ab.
5[35]	1255	Alles ist flüssig, kein Kriställchen mehr.
5[45]	1260	Die Dünnflüssigkeit nimmt zu, was an der Bildung dünner, durchsichtiger Flüssigkeitschichten merkbar ist.
5[50]	1265	Weitere Verbreitung der dünnflüssigen Teile, indessen sind noch immer viele zähe Tropfen vorhanden.
5[55]	1275	Die Zähigkeit nimmt stellenweise ab.

Bei 1240° wurde die Schmelze photographiert. Wir haben demnach bei diesem natürlichen Labradorit keinen fixen Schmelzpunkt, sondern einen Beginn der Schmelzung bei etwa 1190°, einen Punkt von etwa 1240°, bei dem neben der flüssigen (hier aber noch stark viskosen) Phase auch feste, kristallisierte Teile vorhanden sind, erst bei 1256° ist dies nicht mehr der Fall, von da bis 1275° nimmt die Zähigkeit der Flüssigkeit ab, bei letzterer Temperatur haben wir aber noch einen bedeutenden Viskositätsgrad, und nur ein Teil beginnt bereits zu fliessen. Der Versuch wurde nicht fortgesetzt. Aber bei der Abkühlung wurde die Festwerdung durch die Bildung kleiner Mikrolithe fixiert. Es ist dies deshalb wichtig, weil dadurch die eigentliche Grenze zwischen flüssiger und fester Phase feststellbar ist, d. h. wenigstens die obere, denn wegen der Unterkühlung erfolgt die totale Erstarrung erst viel tiefer. Der Kristallisations-Anfangspunkt ist aber jedenfalls von Wichtigkeit. Er liegt hier bei 1210°.

Der genannte Feldspat ist seiner Zusammensetzung nach zwischen den früher erwähnten Oligoklas und Labradorit gelegen, und demnach ist auch der Schmelzpunkt zwischen diesen gelegen, denn sowohl nach meinen Untersuchungen als auch nach den erwähnten von Day und Allen gehören die Feldspate dem Typus *I* von Bakhuis Roozeboom[1]) an, und die Differenzen verschiedener Beobachter betreffen nur die Höhen der Schmelzpunkte.

Aus diesen Untersuchungen ginge also hervor, dass die natürlichen Feldspate ganz beträchtlich unter dem Schmelzpunkte der künstlichen Schmelzen liegen, und dass die von Day und Allen gefundenen Zahlen für erstere keine Geltung haben.

Allerdings wurde bereits früher hervorgehoben, dass die theoretischen Silikate, die jene Autoren darstellen, auch kleine Abweichungen, z. B. im Natron- und Kaligehalt von den natürlichen zeigen, aber diese Unterschiede von 0,20 bis 0,40 % konnten doch keine so grossen Verschiedenheiten der Schmelzpunkte hervorbringen. Um mir nun darüber Gewissheit zu verschaffen, ob künstliche und natürliche Feldspate untereinander übereinstimmen, war es nötig, erstere darzustellen.

Bisher hatte ich keine Gelegenheit gehabt, solche künstliche Feldspate zu untersuchen, wie sie Day und Allen herstellten; da die Produkte nicht immer glasfrei waren und die Beimengung von etwas Glas, auch wenn es sich um denselben Stoff handelt, und dann keine neue Komponente vorliegt, immer etwas den Schmelzpunkt ermässigt, wie die Erfahrung lehrt.

Durch die Herren Dittler und Preis wurde in meinem Laboratorium künstlicher Labradorit entsprechend der Formel:

$$(Ca\,Al\,Si_2\,O_8)_2\,(Na\,Al_2\,Si_3\,O_8)$$

dargestellt, aber es waren kleine Beimengungen von Glas vorhanden, die Messungen sind daher nicht einwandfrei, sie ergeben für den Anfang der Schmelzung 1190° und für den Punkt der völligen Umwandlung der kristallisierten Phase in glasige 1240°; in Wirklichkeit dürfte der Punkt aber etwas höher sein; es wird daher noch vollkommmen glasfreier Labradorit herzustellen sein, ehe der Schmelzpunkt genau bestimmbar ist, und behalte ich mir dies noch vor. Dagegen war es mir möglich, das Anorthitsilikat $Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$ zu untersuchen.

Den künstlichen Anorthit[1]) $Ca\,Al\,Si_2\,O_8$ hat Herr Dr. Freis dargestellt, und die Untersuchung ergab, dass er vollständig glasfrei war, der Anfangspunkt war bei 1275° gelegen, und der Punkt, bei welchem alles in die glasige isotrope Phase umgewandelt wurde, bei 1345 bis 1350°; es ist dies also eine sehr gute Uebereinstimmung mit dem natürlichen Anorthit. Zu bemerken ist aber, dass bei dieser Temperatur die Schmelze noch viskos ist, in rundlichen Tropfen, die aber nicht zusammengeflossen waren; dies war

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**; vergl. auch van Laar, l. c.

1) Die Identität des synthetisch dargestellten Produktes ergab sich sowohl in Bezug auf Volumen als auf optische Eigenschaften.

nur bei sehr nahe beieinander liegenden zu konstatieren. Der Punkt, bei dem alles dünnflüssig ist, kann viel höher gelegen sein.

Die Frage, welche an uns herantritt, ist noch die, ob bei der Abnahme der Viskosität einer bereits isotrop-glasigen Flüssigkeit, die aber eine bedeutende Zähigkeit besitzt, noch Wärmeabsorption eintritt, wie aus dem Vergleiche meines Anorthit-Schmelzpunktes und des von Day und Allen vermutet werden könnte; leider wird es kaum möglich sein, grössere Mengen eines wirklichen Anorthits zu erhalten, um diesen Schmelzpunkt nach jener Methode zu bestimmen, und somit diese Frage zu lösen.

Die Uebereinstimmung zwischen dem reinen künstlichen $CaAl_2Si_2O_8$-Silikat und dem natürlichen Anorthit bestätigt daher meine früheren Messungen, und zeigt, dass die Schmelzpunkte der Feldspate nicht so hohe sein können als Day und Allen annehmen, tatsächlich sind auch diese Silikate in jedem Gasofen leicht schmelzbar, während die Schmelzpunkte des Anorthits, wie ihn jene Forscher annehmen, nur etwa 100 bis 120° unter dem Quarzschmelzpunkt liegen würden, Quarz aber nur im Knallgasgebläse schmelzbar ist; speziell Labradorit gehört zu den leicht schmelzbaren Mineralien und habe ich ihn oft in meinen Ofen geschmolzen, bei welchem reines Nickel nicht schmolz.

(Eingegangen: 16. Juli).

ÜBER KNALLGASVOLTAMETER MIT *Ni*-ELEKTRODEN UND DIE BILDUNG VON NICKELSUPEROXYD.

Von *H. Riesenfeld*.

(Aus der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Breslauer Universitäts-Laboratoriums.)

Gelegentlich einer Untersuchung [1]) über die Löslichkeit von Ammoniak in Salzlösungen, wo zur Ueberführung von gasförmigem Ammoniak das indifferente Knallgas verwendet wurde, zeigte es sich, dass die benutzten Knallgasvoltameter, insbesondere mit den von Oettel [2]) empfohlenen *Ni*-Elektroden in Lauge, durchaus nicht immer dem Faradayschen Gesetz entsprechende Gasmengen entwickelten, sondern sehr häufig beträchtliche Abweichungen von der theoretisch berechneten Menge ergaben. Es schien daher lohnend, die Knallgasvoltameter einer näheren Untersuchung zu unterziehen, deren Resultate hier mitgeteilt werden sollen [3]).

Die Versuchsanordnung war folgende: Eine Reihe von Knallgasvoltametern wurden hintereinander in einen Stromkreis geschaltet, in dem ferner ein Präzisions-Ampèremeter, zwei Kupfervoltameter und ein Silbervoltameter sich befanden. Die Knallgasvoltameter waren hinsichtlich der Grössenverhältnisse und des Elektrodenmaterials voneinander verschieden. Im allgemeinen hatten sie die cylindrische Form [4]), deren Oeffnung durch einen Glasstöpsel oder Gummistopfen luftdicht verschlossen war. Neben der Cylinderform wurden auch **U**- und **H**-förmige Gefässe benutzt, so dass Sauerstoff und Wasserstoff getrennt entwickelt und einzeln nebeneinander aufgefangen werden konnten. Die Elektroden waren meistens Bleche, bisweilen auch Drähte, teils aus Platin, zum grösseren Teile aus Nickel in den verschiedensten Grössen. Den Elektrolyten bildete etwa 15prozentige Kali- oder Natronlauge, die aus reinstem, besonders chlorfreiem [1]) festen Kali oder Natron durch Auflösen in destilliertem Wasser hergestellt wurde. Das Gasableitungsrohr war durch einen kurzen Gummischlauch mit einem zweckmässig gebogenen, kapillaren Glasrohr verbunden, dessen Ende in eine pneumatische Wanne führte. Hier waren eine entsprechende Anzahl von Eudiometerröhren aufgestellt, in denen das entwickelte Gas über Wasser aufgefangen wurde. Die erhaltenen Gasmengen wurden unter Umrechnung auf 760 mm Druck und 0° unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Wassertension mit den in der gleichen Zeit abgeschiedenen Mengen von Kupfer und Silber verglichen, ausserdem diente zur weiteren Kontrolle die genau beobachtete

---

1) R. Abegg und H. Riesenfeld, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 84 bis 108 (1902) sowie Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 461 bis 464 (1903).

2) Oettel, Elektroch. Uebungsaufgaben.

3) Infolge äusserer Umstände musste die Veröffentlichung bis jetzt hinausgeschoben werden.

4) Siehe Fig. 1a in der ersten zitierten Abhandlung.

1) Bei Benutzung der gewöhnlichen Natronlauge, die durch Verunreinigung mit *NaCl* stets *Cl*-haltig ist, ergaben sich Differenzen von durchschnittlich 25%. Aus einer älteren Versuchsreihe seien folgende Zahlen angeführt, alle Werte auf *m*-mole Knallgas umgerechnet.

		Δ %		Δ %		Δ %		Δ %
Kupfervoltameter	1,98	(0)	1,96	(0)	1,96	(0)	2,01	(0)
Knallgasvoltameter	1,50	— 24	1,46	— 25	1,48	— 24,5	1,42	— 29,5

Vergl. l. c. S. 85.

Stromstärke und Zeit eines Versuches. Zum einheitlichen und übersichtlichen Vergleich wurden alle Zahlen auf Millimole Knallgas umgerechnet.

Die einzelnen Versuche ergaben nun das unerwartete Resultat, dass die Knallgasvoltameter weder unter sich noch mit dem Kupfer- bezw. Silbervoltameter übereinstimmten. Unmittelbar nach fertiger Montierung betrugen die gegenseitigen Unterschiede bis zu 6 %, bei dem einen Nickelvoltameter mit der grössten Elektrodenoberfläche sogar bis 15 % (siehe weiter unten); allerdings ist hierbei die Löslichkeit von Knallgas in der Lauge zu berücksichtigen, so dass ganz einwandfreie Messungen erst angestellt wurden, wenn die Lauge mit Gas vollständig gesättigt war. Die Knallgasvoltameter mit Platinelektroden waren mit geringen Ausnahmen genau, dagegen zeigten die Nickelvoltameter ausserordentlich grosse Differenzen, wie folgende Versuchsreihe zeigt.

Im Stromkreis:

ein Platin-Knallgasvoltameter *Pt*,
drei Nickel-Knallgasvoltameter *Ni* 1, *Ni* 2, *Ni* 3,
zwei Kupfer- und ein Silbervoltameter.

Letztere stimmten vorzüglich überein, ihr Mittelwert ist unter *Cu* angeführt.

Alle Werte umgerechnet auf *m*-mole Knallgas (2 *m*-mol = etwa 50 ccm).

Tabelle 1.

	0,1 Amp.		0,2 Amp.		0,3 Amp.		0,5 Amp.		1 Amp.	
		Δ %		Δ %		Δ %		Δ %		Δ %
Cu	1,963	(0)	2,01	(0)	2,00	(0)	1,99	(0)	1,96	(0)
Pt	1,965	0	2,01	0	1,99	— 0,5	1,99	0	1,96	0
Ni 1	1,885	— 4	2,00	— 0,5	1,965	— 1,8	1,97	— 1	1,96	0
Ni 2	1,845	— 6	1,98	— 1,5	1,95	— 2,5	1,96	— 1,5	1,955	0
Ni 3	1,668	— 14,8	1,84	— 8,5	1,865	— 7	1,89	— 5	1,92	— 2

Tabelle 2.

	0,15 Amp.		0,25 Amp.		0,5 Amp.		1 Amp.	
		Δ %		Δ %		Δ %		Δ %
Cu	1,98	(0)	1,97	(0)	1,98	(0)	1,97	(0)
Ni 3	1,85	— 6,5	1,87	— 5	1,93	— 2,5	1,95	— 1

Bei beiden Versuchsreihen zeigen die Werte der Nickel-Knallgasvoltameter, besonders auffällig bei *Ni* 3, den gleichen Gang. Bei kleiner Stromstärke sind die Abweichungen am grössten, mit steigender Stromstärke nähern sich die Zahlen dem richtigen Werte und erreichen ihn oberhalb 1 Ampère.

Diese auffällige Erscheinung lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass das Elektrodenmetall katalytisch eine Umsetzung von Knallgas zu Wasser bewirkt. Je langsamer die einzelnen Gasblasen entwickelt werden und je länger sie mit dem Metall in Berührung bleiben, um so weitgehender wird die Bildung von Wasser stattfinden; dafür sprechen die erheblich grösseren Abweichungen von Ni_3, das eine etwa 20 Mal so grosse Metalloberfläche besass wie Ni_1 und Ni_2. Mit den Beobachtungen würde ferner die Erscheinung im Einklang stehen, dass in allen Fällen, wo ein Minus an Gas zu konstatieren war, das Wasser in den Ableitungsröhren nach dem Oeffnen des Stromes zurückstieg, also in den Voltametern eine Druckverminderung eingetreten war, wie sie beim Uebergang von $(H_2 + O)$-Gas in H_2O-Flüssigkeit erfolgt.

Viel auffälliger dürfte aber die Tatsache sein, dass die Knallgasvoltameter bisweilen Gasmengen lieferten, welche die theoretisch berechneten erheblich überstiegen, wie folgende kleine Tabelle beweist:

Tabelle 3 (*m*-mole Knallgas).

		Δ %		Δ %		Δ %
Cu	1,89	(0)	1,57	(0)	1,97	(0)
Knallgas	2,02	+ 6	1,80	+ 14,5	2,03	+ 3

Diese mannigfachen Abweichungen zeigten im allgemeinen nur Voltameter mit Nickelelektroden; solche mit Platinmetall erwiesen sich fast ausnahmslos als richtig. Daher kann als bestes und zuverlässigstes Voltameter ein solches mit Platinelektroden in einer ganz reinen, etwa 15 prozentigen *KOH*- oder *NaOH*-Lösung empfohlen werden.

Es handelte sich nun darum, die störenden Einflüsse näher zu untersuchen, welche die Fehlerquelle der Knallgasvoltameter mit Nickelelektroden verursachten. Als Ausgangspunkt hierzu diente eine Erscheinung, die bei längerem Gebrauch der Nickelvoltameter zu beobachten war. Bald nach Stromschluss trat auf der Anode ein braunschwarzer Ueberzug auf, der sich allmählich verstärkte, sich aber wieder auflöste, wenn der Strom das Voltameter in umgekehrter Richtung passierte oder unterbrochen wurde. Wurde der Strom kommutiert, so bedeckte sich stets die jeweilige Anode mit dem Ueberzug. In verdünnten Säuren löste sich der Niederschlag leicht auf, und die auf diese Weise sorgfältig gereinigten Elektroden wurden in neue Lauge gestellt, um die Elektrizitätsmenge zu messen, welche durch das Voltameter hindurchgeschickt wurde, bis der braunschwarze Niederschlag wieder auftrat. Bei neuer Füllung war dazu durchschnittlich 0,8 bis 1,0 Ampèrestunde erforderlich. Hatte das Voltameter längere Zeit stromlos gestanden, dann erschien der Niederschlag bereits nach 0,1 Ampèrestunde. Viel länger jedoch blieben die Elektroden blank, wenn sie

vorher in einer ammoniakalischen Nickellösung galvanisch vernickelt wurden, und in diesem Falle stimmten auch die entwickelten Gasmengen gut.

Das Nickel wirkt also jedenfalls nicht nur katalytisch auf die Bildung von Wasser ein, was einen Verlust von Knallgas zur Folge hat, sondern es löst sich auch in der Natronlauge auf und wird an der Anode oxydiert. Hierzu wird ein Teil des durchgehenden Stromes verbraucht; auf diese Weise erleidet der zur Knallgasentwicklung dienende Strom gleichfalls einen Verlust und der restliche Strom bringt weniger Knallgas hervor als der gesamten passierenden Elektrizitätsmenge entspricht. Diese Erscheinungen deuten demnach darauf hin, dass in den Nickelvoltametern ähnliche Vorgänge wie bei der Formierung der Bleiplatten im Akkumulator stattfinden, eine Annahme, welche durch folgende Versuche ziemlich einwandsfrei gestützt wird.

In einem Becherglase wurde eine wässerige Lösung von Nickelsulfat mit Natronlauge versetzt, wodurch der bekannte apfelgrüne Niederschlag von $Ni(OH)_2$ entsteht. In das Becherglas wurden zwei Platinelektroden gestellt, so dass sie vollständig in den Niederschlag eintauchten, und ein Strom von 1 Ampère bei 8 Volt Spannung hindurchgeschickt. Kurz nach Stromschluss schied sich auf der Anode ein braunschwarzer Niederschlag ab, während der gesamte grüne Niederschlag von $Ni(OH)_2$ sich allmählich, besonders in der Umgebung der Anode, dunkel färbte und mit der Zeit in den gleichen, braunschwarzen Niederschlag überging. Diese Versuche wurden unter den verschiedensten Variationen bezüglich Stromstärke, Spannung, Grösse der Elektroden u. s. w. fortgesetzt; schliesslich wurden die Versuchsbedingungen derart gewählt, dass die Anode vollständig in den Niederschlag eintauchte, die Kathode dagegen in einer mit einer wässerigen Natriumsulfatlösung gefüllten porösen Tonzelle stand. Auch bei dieser Anordnung bildete sich allmählich der schwarze Stoff, der äusserlich dem Nickelsuperoxyd ähnelte und sich später in der Tat als solches herausstellte. Unter dem Einfluss des elektrischen Stromes geht also grünes Nickelhydroxyd anodisch in das schwarze Superoxyd über. Dass Nickelhydroxyd in Natronlauge merklich löslich ist, bewies eine freie Abscheidung von metallischem Nickel auf der Kathode in der Tonzelle, in die also durch Diffusion und Ueberführung $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen geführt wurden.

Auch in der Lauge des einen sehr lange Zeit benutzten Nickelvoltameters konnte gelöstes Nickel nachgewiesen werden, durch $(NH_4)_2S$ fiel sofort ein feiner brauner Niederschlag von NiS aus.

Die Umwandlung von Nickelhydroxyd in das Superoxyd erfolgt um so schneller, je grösser die Stromstärke ist, vorausgesetzt eine gute Rührung, um den Niederschlag möglichst in die Nähe der Anode zu bringen. Will man das Superoxyd so darstellen, so empfiehlt sich die Anwendung von cylindrischen Blechen als Anoden, oder noch vorteilhafter ist die Benutzung einer rotierenden Anode.

Der erhaltene schwarze Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, um die anhaftenden Reste von Natron zu lösen, und bei 100° getrocknet. Mit Salzsäure übergossen trat sofort lebhafte Chlorentwicklung auf, was auf ein Superoxyd hinweist. Zur quantitativen Untersuchung wurde der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und elektroanalysiert.

Es wurde gefunden:

49,3 % Ni entsprechend dem Tetrahydrat Ni_2O_3, $4H_2O$ mit 49,45 % Ni. Beim Erhitzen auf 200 bis 220° verliert das Tetrahydrat 2 Mol. Wasser.

58,3 % Ni entsprechend Ni_2O_3, $2H_2O$[1]) mit 58,15 %.

Die Existenz dieser beiden Hydrate erscheint demnach als sicher erwiesen.

Breslau, Anorganische und physikalische Abteilung des Universitäts-Laboratoriums, Juni 1905.

---

1) Vergl. W. Wernicke, Pogg. Ann. **141**, 109 bis 123 (1870).

XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 21. bis 24. Mai in Dresden.

Vorträge.

II. Sitzung am Dienstag, den 22. Mai, nachmittags 4 1/2 Uhr, im grossen Auditorium des chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule.

(Fortsetzung von S. 613.)

Vorsitzender Professor van't Hoff-Berlin: Meine Herren! Ich habe die Ehre, die Nachmittagssitzung zu eröffnen, und bringe in Erinnerung, dass wir nach Verabredung Punkt 1/2 7 Uhr schliessen müssen.

Herr Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden:

DAS VERHALTEN DER IRREVERSIBELN HYDROSOLE ELEKTROLYTEN GEGENÜBER UND DAMIT ZUSAMMENHÄNGENDE FRAGEN.

Meine Herren! Unter Hydrosolen verstehen wir zweiphasige Gebilde mit ausserordentlich stark entwickelter Oberfläche zwischen den beiden Phasen, die sich aber von rein mechanischen Suspensionen dadurch unterscheiden, dass sie im Gegensatz zu diesen immer noch Eigenschaften wirklicher Lösungen aufweisen, wenn dieselben auch in ganz bedeutend verringertem Maasse vorhanden sind. So besitzen sie ein, wenn auch geringes, Diffusionsvermögen, einen allerdings verschwindend kleinen osmotischen Druck, mit anderen Worten, es ist eine, wenn auch kleine Arbeit zur Entfernung des Lösungsmittels erforderlich. Man unterscheidet nun allgemein reversible und irreversible Hydrosole und kann diese Unterscheidung nach ihrem Verhalten bei Entfernung des Lösungsmittels machen. Ein reversibles Hydrosol ist ein solches, welches nach dem Eintrocknen durch Zufügung des Lösungsmittels wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt. Ein irreversibles tut das nicht. Dieselbe Unterscheidung trifft ungefähr auch für das Verhalten der Hydrosole Elektrolyten gegenüber zu, wenn wir auch irreversible Hydrosole kennen, die verhältnismässig beständig gegen Elektrolyteinwirkung sind, während andere dagegen in diesem Punkte äusserst empfindlich sind. Dieser Elektrolyteinwirkung soll in dieser kurzen Betrachtung das Hauptaugenmerk zugewendet werden, es sollen vorher aber einige Fragen Erörterung finden, die in engster Beziehung zum Verhalten der Hydrosole Elektrolyten gegenüber stehen.

Quincke[1]), Helmholtz[2]), Coehn[3]) und andere haben gezeigt, dass feste Körper in Berührung mit Flüssigkeiten im allgemeinen gegen die letztere eine Potentialdifferenz aufweisen derart, dass im elektrischen Strome eine Verschiebung des festen Stoffes gegen die Flüssigkeit eintritt. Dabei hat sich gezeigt, dass derjenige Körper mit höherer Dielektrizitätskonstanten sich gegen den mit niederer Dielektrizitätskonstanten positiv ladet. Wasser mit der höchsten Dielektrizitätskonstanten wird sich also im allgemeinen gegen feste Stoffe positiv laden, oder diese negativ gegen Wasser. Es ist aber bald auch auf die starke Beeinflussung dieser Ladungen durch Ionen, die natürlich auch aus dem in das Wasser gebrachten festen Körper stammen können, hingewiesen worden, da festgestellt werden konnte, dass in solchem Falle die

1) Ann. Phys. [2], **113**, 513 bis 598.
2) Ann. Phys. **7**, 337.
3) Z. f. Elektroch. **4**, 63 bis 67 und Ann. Phys. [3], **64**, 217.

Ladungen unter Umständen verschwinden oder sogar sich umkehren können. In neuerer Zeit sind diese Ladungsbeeinflussungen durch Ionen von Perrin[1]) sehr eingehend studiert worden und es sind dabei folgende Gesetzmässigkeiten zu Tage getreten: Wasserstoffionen verschieben den Ladungssinn des festen Stoffes stets nach der positiven Seite, Hydroxylionen umgekehrt nach der negativen Richtung, und zwar ist ihre Wirkung von allen Ionen am stärksten, dieselbe ist schon bei einer Konzentration von 1 g/Mol in 10^5 Liter bemerkbar und wird durch weitere Konzentrationserhöhung nicht wesentlich verstärkt. Mehrwertige Ionen haben keinen Einfluss auf gleich geladene, in Wasser suspendierte Stoffe, dagegen vermindern sie stark eine entgegengesetzte Ladung, eventuell kehren sie um. Ihre Wirksamkeit nimmt viel mehr mit ihrer Wertigkeit als mit der Konzentration zu. Einwertige Ionen haben erst in relativ hoher Konzentration (0,1 n.) die gleiche Wirkung.

Auch die Teilchen eines Hydrosoles wandern im elektrischen Potentialgefälle, und zwar ist auch diese Wanderungsrichtung in eben derselben Weise, wie es für suspendierte Stoffe beschrieben wurde, von der Anwesenheit von Ionen abhängig (Coehn)[2]). Es tritt hier aber ein neues Moment hinzu: Die Anwesenheit der Ionen liefernden Elektrolyte darf ein gewisses Maximum, welches von deren Natur und der Beschaffenheit des Hydrosoles abhängt, den Schwellenwert nicht überschreiten, sonst tritt Umwandlung des Hydrosoles in das Hydrogel, Ausfällung des Kolloïds ein. Ionen sind ja schon im reinsten Wasser zugegen, und im allgemeinen wird jeder feste Stoff in Wasser neue Ionen liefern, da es unlösliche Stoffe und absolute Nichtelektrolyte nicht gibt, und es ist deshalb nicht verwunderlich, dass die Wanderungsrichtung der Teilchen eines Hydrosoles von dessen chemischer Natur abhängig ist, wie Coehn, Linder und Picton[3]), der Vortragende[4]), W. Biltz[5]) und andere feststellen konnten. Auf diesen Punkt hat Hardy[6]) wohl zum ersten Male mit besonderem Nachdrucke hingewiesen, indem er betonte, dass man in jedem Hydrosole das Gleichgewicht zwischen festem Stoffe und dessen wässeriger Lösung zu beachten habe. Derselbe hat auch zuerst an

1) Compt. rend. **136**, 1388 bis 1391, 1441 bis 1443 und **137**, 513 bis 514; Journ. de chim. phys. **2**, 601 bis 651.
2) l. c.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 385 bis 400.
4) Journ. chem. Soc. **71**, 568 bis 573.
5) Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge VI, Heft 5 bis 6, S. 76.
6) Ber. **37**, 1095 bis 1116.

einem Hydrosole des durch Hitze veränderten Eiweisses beobachten können, dass unmessbar geringe Erhöhung der Konzentration der Wasserstoffionen der Lösung eine positive Ladung, eine ebensolche Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration eine negative Ladung derselben erzeugt; dieselbe Erscheinung ist am Hydrosol des Siliciumdioxyds von Billitzer[1]) und Jordis[2]), der allerdings SiO_2 als amphoteren Elektrolyt ansieht, am Platinhydrosol von Billitzer[3]) beobachtet worden.

Ferner haben in neuerer Zeit Cotton und Mouton[4]) diesen elektrischen Wanderungsversuchen ihre Aufmerksamkeit zugewendet, indem sie unter einem von ihnen konstruierten Ultramikroskope sowohl die Wanderungsrichtung als namentlich auch die Wanderungsgeschwindigkeit prüften. Die Befunde der ersten Untersuchung förderten nichts wesentlich Neues zu Tage, während die Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit das bemerkenswerte Ergebnis hatte, dass dieselbe bei allen Hydrosolen von derselben Grössenordnung ist. Whitney und Blake[5]) geben an, dass die Wanderungschwindigkeit der Teilchen von Hydrosolen und Suspensionen annähernd die eines einwertigen Ions eines anorganischen Salzes sei und sie sich hierin in Uebereinstimmung mit Lamb und Smoluchowski befänden, welche feststellten, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der suspendierten Teilchen unabhängig von ihrer Grösse und Form von derselben Grössenordnung wie die der Ionen sein soll. Weiter verdienen die Versuche zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Hydrosolen eine Erwähnung, obwohl dieselben zum Teil zu widersprechenden Resultaten geführt haben. Es ist allerdings wohl an allen Hydrosolen eine, wenn auch oft verschwindend kleine Leitfähigkeit nachzuweisen, die man meist den nicht zu vermeidenden Verunreinigungen derselben an Elektrolyten zuschrieb, Malfitano[6]) und später Duclaux[7]) haben diese Elektrolyte durch Filtration der Hydrosole durch eine halbdurchlässige Membran von Kollodium, nachdem sie sich erst überzeugt hatten, dass Elektrolytlösungen (z. B. von $NaCl$) unverändert durch diese Membran filtrieren, zu entfernen versucht, und haben die Leitfähigkeiten der Lösung vor und nach der Filtration, bei der also das Kolloïd vom Kollodium zurückgehalten wird, verglichen. Malfitano[8]) fand nun vor und nach der Filtration in der Lösung dieselbe Leitfähigkeit und schloss daraus, dass sich das Kolloïd an der Leitung des elektrischen Stromes nicht beteiligt. Duclaux[1]) stellte dagegen eine Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung nach der Filtration und eine Zunahme der Leitfähigkeit des zurückbleibenden Flüssigkeitsanteiles fest und berechnete beispielsweise aus dieser Differenz die Leitfähigkeit des Hydrosoles von Ferrioxyd zu $200 \cdot 10^{-6}$. Indessen ist diesen Versuchen nicht die geringste Beweiskraft zuzuerkennen, ganz abgesehen davon, dass dieselben widersprechende Resultate ergeben haben; denn es ist sehr wohl möglich, ja geradezu wahrscheinlich, dass das am Filter zurückbleibende Kolloïd mindestens einen Teil der vorhandenen Elektrolyte zurückhalten wird, eine Ansicht, die durch die später zu besprechenden Adsorptionserscheinungen an Kolloïden ausreichende Stütze und Beweis findet. Jedoch verdient ein Versuch von Whitney und Blake[2]), der zwar auf ähnlichen Filtrationsvorgängen beruht, aber durchaus mit Recht zur Ermittlung der Zahl für die Leitfähigkeit nicht herangezogen worden ist, Beachtung, da er einen Anhalt dafür gibt, wie weit die Entfernung von Elektrolyten aus einem Hydrosole, und zwar in diesem Falle dem Hydrosole des Goldes, getrieben werden kann. Sie liessen das Goldhydrosol wiederholt gegen ein zwischen zwei Elektroden eingeschaltetes Goldschlägerhäutchen wandern, wobei auch hier vom Filter das Kolloïd zurückgehalten wird, und lösten dasselbe so lange wieder in Leitfähigkeitswasser, bis sich die Leitfähigkeit des Hydrosoles nicht mehr veränderte. Während vor diesem Verfahren auch nach Dialyse bis zur konstanten Leitfähigkeit des Hydrosoles diese immer noch fünf- bis sechsmal so gross als die des Leitfähigkeitswassers ist, wird sie nach dieser Behandlung fast der letzteren gleich, es verschwindet also die Leitfähigkeit des Goldhydrosoles fast ganz.

Die Fällungswirkung von Elektrolyten ist nun zuerst an Sulfidhydrosolen von Schulze[3]) und anderen quantitativ untersucht worden, indem sie die Schwellenwerte derselben aufsuchten. Es wurde dabei festgestellt, dass in diesem Falle die fällende Kraft eines Elektrolyten eine Funktion der Wertigkeit seines Kations ist, derart, dass dieselbe ungemein stark mit der Wertigkeit zunimmt, ein Befund, den später Whetham[4]) durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung bestätigt hat. Er nahm an, dass verschiedene Elektrolyte dann gleiches Koagulationsvermögen auf ein Hydrosol besitzen, wenn gleiche elektrische Ladungen der Ionen gleich oft mit

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 129 bis 166.
2) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen **36**, 47 bis 107.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 bis 330.
4) Compt. rend. **1904** vom 27. Juni.
5) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 bis 1387.
6) Compt. rend. **139**, 1221 bis 1223.
7) Compt. rend. **140**, 1468 bis 1471.
8) l. c.

1) l. c.
2) l. c.
3) Journ. prakt. Chem. [2], **32**, 390 bis 407.
4) Phil. Mag. [5], **48**, 474 bis 477.

den Kolloïdteilchen in Berührung kommen. Hieraus folgt, dass die Konzentrationen von gleicher Koagulationswirkung sich bei Salzen mit ein-, zwei-, drei-, vierwertigen Ionen verhalten wie $1 : \frac{1}{x} : \frac{1}{x^2} : \frac{1}{x^3}$, wo x von der Natur des Kolloïds abhängt. Die berechneten Zahlen stimmen sehr gut mit den von Schulze und anderen experimentell gefundenen Werten überein. Es hat sich dann bald gezeigt, dass die fällende Wirkung eines Elektrolyten einem Hydrosol gegenüber wesentlich von dem den Teilchen des Hydrosoles entgegengesetzt geladenen Ion ausgeht, während das andere Ion entweder keinen sichtbaren Einfluss hat, oder diese Fällungswirkung zu mildern vermag, also eine Schutzwirkung ausübt, somit sich meist die Wirkung eines Elektrolyten aus zwei entgegengesetzt gerichteten Kräften zusammensetzt. Es lassen sich hiernach bis heute folgende, im allgemeinen gültige Regeln für die Einwirkung von Elektrolyten auf Hydrosole aufstellen, die in der Hauptsache von Hardy[1]) stammen, später aber von Freundlich[2]) und Perrin[3]) ergänzt und in einzelnen Punkten modifiziert worden sind:

Zwischen dem molekularen Fällungsvermögen K, ausgedrückt durch den reziproken Wert des Volumens der Lösung eines Gramm-Mols eines neutralen Salzes, welches eben Koagulation hervorruft, und der Wertigkeit R des dem Teilchen entgegengesetzt geladenen Ions des fällenden Elektrolyten besteht annähernd die Beziehung: $R' ; R'' : R''' = K : K^2 : K^3$. Auch ein mehrwertiges, dem Hydrosol gleich geladenes Ion kann mit Ausnahme von $H^{\cdot}$-, resp. OH'-Ionen das Hydrosol nicht vor Fällung durch stark wirkende, entgegengesetzt geladene Ionen schützen. In elektronegativen Hydrosolen rufen Alkalien (also wesentlich Hydroxylionen) keine Fällung hervor oder, wenn sie Fällung bewirken, so steht K nicht in einfacher Beziehung zu der Valenz des anwesenden Kations. Für Säuren (also wesentlich Wasserstoffionen) ist K sehr gross und bei Lösungen gleicher Wasserstoffionenkonzentration gleich, oder, was dasselbe bedeutet, K ändert sich direkt mit der chemischen Aktivität der Lösung, eine Gesetzmässigkeit, die auch früher schon von Barus[4]), Bodländer[5]), E. von Meyer und mir[6]) gefunden worden ist. In elektropositiven Hydrosolen ist die Wirkung der Säuren dieselbe wie die der Alkalien in negativen Hydrosolen und hier die der Alkalien wie dort die der Säuren. Innerhalb derselben Wertigkeit scheint K direkt proportional der Wanderungsgeschwindigkeit der wirksamen Ionen zu sein, wenigstens deuten Versuche von Freundlich[1]), Pauli[2]) und Posternak[3]) übereinstimmend auf diesen Einfluss der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hin. Die angeführten Gesetzmässigkeiten zeigen, wie man sieht, eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit den für die Kontaktelektrisierung aufgefundenen Regelmässigkeiten. Es kann aber diese Uebereinstimmung auch nicht Wunder nehmen, da ja zwischen Suspensionen fester Teilchen, die ohne weiteres durch die Schwerkraft getrieben sich absetzen, und Hydrosolen keine qualitativen, sondern nur quantitative Verschiedenheiten bestehen. Bei Elektrolytgemischen werden die vorhandenen Ionen in ihrer Fällungs-, resp. Schutzwirkung sich untereinander ins Gleichgewicht setzen; da die gegebenen Regeln aber in quantitativer Richtung, wie auch schon in einigen Fällen angedeutet wurde, noch keinen vollkommenen zahlenmässigen Vergleich gestatten, so wird man nicht immer im stande sein, die Resultante der wirkenden Kräfte bei Elektrolytgemischen im voraus zu bestimmen, doch kann immerhin gesagt werden, dass die Fällungswirkung der Mischung zweier Salze mit verschiedenwertigem Kation negativ geladenen Hydrosolen gegenüber sich nicht aus den Fällungswirkungen beider Kationen zusammensetzt, sondern dass im Gegenteil das einwertige Kation auf die Fällungswirkung des zweiwertigen Kations gar keine Wirkung ausübt oder diese sogar herabsetzt (Linder und Picton[4]), W. Pauli[5])). Es kann ferner die Reihenfolge des Zusatzes naturgemäss eine ausschlaggebende Rolle spielen, wie die Arbeiten von W. Pauli[6]) und Billitzer[7]) in dieser Hinsicht beweisen.

Es ist aber weiter von Spring[8]) und Freundlich[9]) erkannt worden, dass die Art des Elektrolytzusatzes für seine Wirkung auf das Hydrosol von einschneidender Bedeutung ist, d. h. dass man einen zeitlichen Verlauf der Ioneneinwirkung anzunehmen hat, und offenbar Diffusionsvorgänge hierbei im Spiele sind. Wird dieselbe Menge eines Elektrolyten in derselben Konzentration zu gleichen Mengen eines Hydrosoles einmal momentan zugegeben, das andere Mal in kleinen Abteilungen mit Zwischenpausen, so findet man,

---

1) l. c.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 bis 160.
3) Compt. rend. **137**, 564 bis 566 und Journ. chim. phys. **3**, 50 bis 110.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 278 bis 298.
5) Jahrb. Mineral. **1893** II, 147 bis 168.
6) Journ. prakt. Chem. [2], **56**, 241 bis 247 und **57**, 540 bis 543.

---

1) l. c.
2) Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **3**, 225 bis 246.
3) Ann. de l'Inst. Pasteur **15**, 85.
4) l. c.
5) l. c.
6) l. c.
7) l. c.
8) Bull. Acad. Roy. Belg. **1900**, 483—521, und Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 204—236.
9) l. c.

dass, wenn im ersten Falle gerade vollständige Ausfällung eingetreten ist, im zweiten Falle noch durchaus keine Fällung zu bemerken ist, und diese erst durch einen beträchtlichen Mehrzusatz an Elektrolytlösung erzielt wird. Es macht den Eindruck, als ob das Hydrosol sich durch den allmählichen Zusatz des Elektrolyten an dessen Einwirkung gewöhnte, und auch die Tatsache, dass Elektrolytzusätze, die unter dem Schwellenwert bleiben, auch nach längerer Zeit keine Fällungswirkung, höchstens Beeinflussung der Wanderung im elektrischen Strome ausüben, ist diesem zeitlichen Verlauf der Elektrolyteinwirkung zuzuschreiben.

Die klassischen Untersuchungen van Bemmelens[1]) über das Gleichgewicht zwischen amorphen Körpern, also Hydrogelen, und Lösungen, haben nun dargetan, dass das von Henry aufgestellte Gesetz für die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei Phasen für diesen Fall keine Gültigkeit besitzt, sondern modifiziert werden muss. van Bemmelen, W. Biltz[2]) und andere stellten deshalb ein neues Gesetz auf, welches die allgemeine Form $\frac{C_1^n}{C_2} = K$ hat, wo C_1 die Konzentration des im amorphen Körper gelösten Stoffes, C_2 die Konzentration der Lösung bedeutet und n eine Zahl meist grösser als 1 ist, ein Gesetz, welches gewissermaassen über die Anziehungskraft des amorphen Stoffes für den gelösten Aufschluss gibt. Bei seinen Absorptionsversuchen konnte van Bemmelen auch feststellen, dass manche untersuchten Gele, wie z. B. ein Manganoxyd eine hydrolytische Spaltung des gelösten Stoffes herbeiführt, indem es aus dem Salze Alkali absorbiert, in der Lösung also Säure zurücklässt, als ob es für Alkalien eine besondere Anziehungskraft besässe. Es ist nun ganz die gleiche Erscheinung, dass man bei Gelbildung von vielen negativen Hydrosolen durch Salze, und diese Untersuchungen sind von Linder und Picton[3]), später von Whitney und Ober[4]) und Billitzer[5]) am Arsensulfidhydrosole ausgeführt worden, Adsorption der Hydroxyde der Kationen durch das Gel und Auftreten einer sauren Reaktion in der Lösung wahrnehmen kann, derart, dass die Kationen sich aus dem Gel auch bei sorgfältigem Waschen nicht entfernen lassen, dagegen ersetzbar sind durch äquivalente Mengen anderer Kationen (Whitney und Ober). Ferner hat Billitzer bei Fällung eines positiv geladenen Platinhydrosoles durch KCl-Lösung alkalische Reaktion der mit dem Platingel im Gleichgewicht befindlichen Lösung nachweisen können, so dass Säure von dem positiv geladenen Hydrosole adsorbiert worden ist. Dass diese Erscheinung mit den von van Bemmelen[1]) gefundenen Adsorptionserscheinungen in Parallele zu stellen ist, erhellt aus Versuchen von Billitzer, welcher dartat, dass Adsorption nur dann eintritt, wenn auch Gelbildung eingetreten ist, jene also als eine Folge der Gelbildung anzusehen ist. Indessen beschränkt sich die bei Adsorptionserscheinungen auftretende Reaktion nicht nur auf hydrolytische Spaltung, welche gewissermaassen eine Erhöhung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration des Wassers vortäuscht, sondern es können bei der Gelbildung noch Reaktionen anderer Art eintreten, wie später näher auseinander zu setzen sein wird. Auf jeden Fall spielt hier die Natur des Hydrosoles, welche die von ihm in der Lösung etwa erzeugten Ionen bestimmen wird, eine Hauptrolle.

Unter die gleiche Rubrik der Adsorptionserscheinungen hat man die Fällungswirkungen, die entgegengesetzt geladene Hydrosole aufeinander ausüben, einzureihen. Qualitative Beobachtungen in dieser Richtung hatten schon Linder und Picton[2]), ich[3]) und andere gemacht. Spring[4]) hatte diese Beobachtungen nicht bestätigen können. Durch W. Biltz[5]) ist dieser scheinbare Widerspruch aufgeklärt worden, da es ihm gelang, durch systematische Aenderung der Mengenverhältnisse der angewendeten Hydrosole ein Fällungsoptimum festzustellen und gleichzeitig zu erkennen, dass starkes Ueberschreiten der für das Fällungsoptimum festgelegten Mengenverhältnisse nach der einen oder anderen Richtung zunächst unvollständige Fällung, endlich gänzliches Ausbleiben derselben zur Folge hat. Von einer Salzbildung kann hier schlechterdings nicht die Rede sein, da diese Erscheinung nicht etwa nur zwischen säureartigen und basischen Verbindungen, wie SiO_2 und Fe_2O_3 statthat, sondern auch für Elementarhydrosole gilt. Biltz hat deshalb die Bezeichnung „Zustandsaffinität“ vorgeschlagen. Dass die gegenseitigen Fällungen entgegengesetzt geladener Hydrosole durch gleichzeitige Elektrolytgegenwart bedeutende Aenderungen erfahren können, braucht wohl nicht näher erörtert zu werden, auch in dieser Hinsicht liegen schon einige Versuche vor. Dagegen möchte ich besonders darauf hinweisen, dass gerade diese Eigenschaft entgegengesetzt geladener Hydrosole von hervorragender Bedeutung für alle Industriezweige, in denen Kolloïde benutzt werden, wie in der

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie z. B. **23**, 321 bis 372.
2) Zum Beispiel Ber. **37**, 3142.
3) Journ. chem. Soc. **67**, 66.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 842 bis 863.
5) l. c.

1) l. c.
2) l. c.
3) l. c.
4) Bull. de Acad. Roy. Belg. **1900**, 483.
5) l. c.

Färberei und Gerberei, ist, und dass auch hier wieder das modifizierte Henrysche Verteilungsgesetz gilt. Desgleichen muss hier auch die Bakterienagglutination erwähnt werden, die einer eingehenden Untersuchung von Neisser und Friedemann[1]), von Biltz[2]) und Bechhold[3]) unterzogen worden ist, und für die Physiologie ganz neue Bahnen der Untersuchung eröffnet.

Es lag nun nahe, mit diesen gegenseitigen Fällungen von Hydrosolen die Elektrolytfällungen in Beziehung zu bringen und die so ausserordentlich starke Fällungswirkung der Salze mit mehrwertigem Kation negativen Hydrosolen gegenüber im Vergleich zu der von Salzen mit einwertigen Ionen zu erklären aus der kombinierten Einwirkung des durch Hydrolyse der Lösung dieser Salze schon vorgebildeten Säure und Metallhydroxyds, und dieser Schluss ist auch von Spring[4]), Biltz, Bredig[5]) und anderen gezogen worden. Es ist aber Freundlich[6]) gelungen, nachzuweisen, dass kein derartiger Einfluss der Hydrolyse vorliegt, da die Fällungswirkungen von bestimmt in wässeriger Lösung nicht hydrolytisch gespaltenen Salzen von der gleichen Grössenordnung ist, wenn nur die Wertigkeit des Kations dieselbe bleibt, als die der Salze, welche in Lösung hydrolytische Spaltung erfahren.

Nun ist es aber nicht nur eine Besonderheit der Hydrogele, Adsorptionswirkungen Elektrolyten gegenüber auszuüben, auch Hydrosolen wohnt diese Kraft inne. Während aber von Gelen meistens gerade diejenigen Ionen festgehalten werden, wie wir gesehen haben, die dem ursprünglichen Hydrosole entgegengesetzt geladen sind und den Uebergang des Soles in das Gel herbeiführen, so sind gerade die vom Hydrosole festgehaltenen Ionen schützender Natur, und offenbar in vielen Fällen wesentlich, wenn nicht Lebensbedingung für den Hydrosolzustand überhaupt, geben vielleicht dem Hydrosol erst seine Ladung; denn es gelingt meist nicht, durch Dialyse eine vollkommene Trennung des Hydrosoles von allen Elektrolyten zu erreichen oder, wenn die Befreiung über einen gewissen Punkt fortgeschritten ist, tritt Gelbildung ein. Schon Graham[7]) hat dieses Verhalten an seinen Oxydhydrosolen beobachtet und andere, z. B. Jordis[8]) haben diese Beobachtungen bestätigen können. Anderseits wurde ja schon bei der Elektrolyteinwirkung auf Hydrosole darauf hingewiesen, dass mit dem Hydrosole gleichgeladene Ionen oft eine ausgesprochene Schutzwirkung auf dasselbe ausüben. Um nur einige Beispiele anzuführen, hat Bredig [1]) gefunden, dass die Zerstäubung von Metallen zu Hydrosolen viel besser gelingt, wenn die Hydroxylionenkonzentration des Wassers um ein geringes erhöht wird, und ebenso sind Hydroxylionen im stande, das Gel der Kieselsäure (Graham) und das der Zinnsäure (Zsigmondy)[2]) wieder in das Hydrosol zu verwandeln, zu „peptisieren".

Die Hydrosole selbst darf man nun durchaus nicht als vollkommen im Gleichgewicht befindliche Systeme ansehen, sondern sie streben mit offenbar sehr geringer Geschwindigkeit, die durch Temperaturerhöhung oft bedeutend vergrössert wird, einem stabileren Gleichgewichte zu, wie aus dem Umstande hervorgeht, dass das Verhalten derselben sehr stark von ihrem Alter beeinflusst wird. Auch dieses „Altern"[3]) der Hydrosole ist sehr oft mit irreversibeln Zustandsänderungen verbunden. Endlich hängen die Eigenschaften eines Hydrosoles deutlich von seiner Vorgeschichte ab, die Hydrosole besitzen eine „Hysteresis"[4]).

Betrachten wir nun noch einmal die Gleichgewichtsbedingungen für die Beständigkeit eines Hydrosoles und dessen Beeinflussungen durch äussere, namentlich Ioneneinwirkungen, so werden wir auf die theoretischen Anschauungen über die Natur der Hydrosole geführt. Sind wir auch noch weit davon entfernt, eine alle Hydrosole umfassende Theorie zu besitzen und muss sogar daran gezweifelt werden, ob es möglich sein wird, alle Erscheinungen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zu erklären, so besitzen wir doch schon ganz bedeutende Anfänge und namentlich die Theorieen von Hardy[5]) und Bredig[6]) haben befruchtend auf die systematischen Untersuchungen der Hydrosole eingewirkt.

Bezüglich des Zustandekommens einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Phasen hat zuerst Nernst[7]) auf den spezifischen Teilungskoëffizienten der Ionen in zwei Phasen hingewiesen, der nicht notwendig derselbe für die zwei Ionen eines Salzes (binären Elektrolyten) sein muss, im Gegenteil wahrscheinlich für jedes Ion einen anderen Wert hat und auch abhängig von der Natur der beiden Phasen ist. Die Phase, in der das Kation löslicher ist als das Anion, muss naturgemäss eine

1) Münch. med. Wochenschr. **1904**, Nr. 11.
2) Nachr. d. Königl. Akad. d. Wiss. Göttingen **1904**, 1 bis 9.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 385 bis 423.
4) Arch. des sc. phys. et natur. [4], **10**, 305.
5) Anorg. Fermente, Leipzig 1901.
6) l. c.
7) Ann. **121**, 36; Philos. Transact. **1861**, 183.
8) l. c.

1) l. c.
2) Ann. **301**, 361.
3) Graham, l. c.
4) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 233; **18**, 100; Bredig, l. c.
5) l. c.
6) l. c.
7) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 139; **13**, 532.

positive Ladung annehmen, oder dessen schon vorhandene positive Ladung wird vergrössert, eine negative verkleinert werden. Auch Coehn[1]) hat später auf diesen Punkt hingewiesen, und es lassen sich ungezwungen auf diese Weise die Ladungen und Ladungsbeeinflussungen eines Hydrosoles durch Ionen erklären. In ganz ähnlicher Weise stellt sich Zsigmondy[2]) das Zustandekommen der Ladung der Hydrosolteilchen durch Ionenassociation an dieselben vor, und in einer kürzlich erschienenen Abhandlung macht Burton[3]) eine gleiche Annahme. Hardy[4]) machte wohl als erster die zwischen Hydrosolteilchen und Lösung bestehende Potentialdifferenz, die man mit Helmholtz[5]) als eine die Teilchen umgebende Doppelschicht ansehen kann, für die Beständigkeit der Hydrosole verantwortlich und sah den isoelektrischen Punkt als denjenigen der grössten Unbeständigkeit derselben an, da ein durch Elektrolyte gefälltes Gel stets isoelektrisch mit der Flüssigkeit ist, also keine Potentialdifferenz gegen dieselbe besitzt, und da Linder und Picton[6]) am Arsensulfidhydrosol und Hardy am Hydrosol des durch Hitze veränderten Proteïds beobachtet hatten, dass die Flüssigkeiten mit Annäherung an den isoelektrischen Punkt immer getrübter erscheinen, die Korngrösse der Teilchen also offenbar immer mehr zunimmt. Jedoch machte sich Hardy keine klare Vorstellung über die Einwirkung von Ionen auf das Hydrosol oder dessen Ladung. Bredig[7]) schloss sich zwar im allgemeinen diesen Ansichten an, brachte aber in geistvoller Weise die Potentialdifferenz in Beziehung zur Oberflächenspannung, indem er sich auf die theoretischen Erörterungen von Helmholtz, Lippmann, Ostwald[8]) und anderen stützte. Er führte aus, dass die Oberflächenspannung im allgemeinen die Tendenz hat, die Oberfläche zu verkleinern, also im Falle der Hydrosole ein Zusammentreten der kleinen zu grösseren Molekularkomplexen herbeizuführen, dass aber die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit diese Oberflächenspannung soweit verringert, dass die erwähnte Zusammenflockung nicht oder nur ganz allmählich eintritt. Eine Verminderung der Potentialdifferenz, etwa durch zugebrachte Ionen würde dann die Oberflächenspannung, die im isoelektrischen Punkte ein Maximum nach Helmholtz erreicht, anwachsen lassen, so dass Ausflockung unter gleichzeitiger Adsorption eintreten kann. Er bezeichnet demnach die Ausfällung eines Kolloïds durch Elektrolyte direkt als Lippmannphänomen und bringt die Adsorptionswirkung gewiss mit Recht in Zusammenhang mit diesem kapillarelektrischen Phänomen. Nun ist aber später von Billitzer[1]) die Tatsache angezweifelt worden, dass die Hydrosole im isoelektrischen Punkt am unbeständigsten gegen Elektrolyteinwirkung sind, indem er nachwies, dass auch Elektrolyte, die die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Lösung erhöhen, Ausfällung bewirken, und dass unter Umständen Hydrosole gerade im isoelektrischen Punkte ihre grösste Beständigkeit Elektrolyteinwirkungen gegenüber besitzen. Pauli[2]) hat diese Tatsache voll bestätigen können: Isoelektrisches Eiweisshydrosol wird durch Elektrolyte, wie Blei-, Zink-, Kupfer-, Eisen- und Quecksilbersalze nicht gefällt, dagegen tritt sofort Fällung ein, sobald man sich vom isoelektrischen Punkte entfernt. Hiernach hat Billitzer, zugleich gestützt gerade auf die Tatsache, dass ein durch Elektrolyte gefälltes Hydrogel stets isoelektrisch mit der Lösung ist, ein Umstand, der, wie erwähnt, zu Gunsten der Hardyschen Ansicht über den isoelektrischen Punkt gedeutet wurde, die Theorie aufgestellt, dass die zum Hydrosole entgegengesetzt geladenen Ionen als Kondensationskerne die Teilchen des Hydrosoles, die nur eine geringe Ladung gemäss dem grossen Widerstande der Hydrosole gegen den elektrischen Strom besitzen sollen, um sich sammeln und mit ihnen als unelektrischer Molekularkomplex ausfallen. Diese Kondensationskernwirkung würde dann zugleich die Adsorptionskraft des Hydrosoles für die entgegengesetzt geladenen Ionen erklären. Dabei spricht er von einer Abgabe und Aufnahme von Ionen durch die Teilchen des Hydrosoles, einer Dissociation der elektrischen Doppelschicht und er macht diese Ionen verantwortlich für die bei Elektrolytfällungen auftretenden Reaktionsänderungen.

Ich möchte aber nicht unterlassen, auf einen Punkt noch besonders hinzuweisen, den Billitzer[3]) auch berührt hat. Die Einwirkung der Elektrolyte auf Hydrosole erscheint oft fast wie eine Ionenreaktion, und in der Tat hat Jordis[4]) den Uebergang eines Hydrosoles in das Gel als Ionenreaktion bezeichnet, hat dabei aber den als Hydrosol anwesenden Stoff mit samt der in ihm enthaltenen Ionen als ein chemisches Individuum angesehen, und ihm sind in dieser Ansicht Duclaux[5]) und Hanriot[6])

1) Ann. Phys. **66**, 1191 bis 1193 (1898).
2) Zur Erkenntnis der Kolloïde, Jena 1905, S. 108.
3) Phil. Mag. [6], **11**, 425 bis 447.
4) l. c.
5) l. c.
6) Journ. Chem. Soc. **61**, 148.
7) l. c.
8) Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.), II, [1], 920 bis 948.

1) l. c.
2) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 531 bis 547.
3) l. c.
4) l. c.
5) Compt. rend. **138**, 144 bis 146 und 571 bis 572.
6) Compt. rend. **136**, 680, 1448; **137**, 122.

gefolgt. Wenn man aber beachtet, dass für Kolloïde das Henrysche Verteilungsgesetz nicht gilt und auch Stoffe, wie die Metalle und andere Elementarhydrosole die analogen Eigenschaften zeigen, so muss man wohl diese Anschauung als irrig zurückweisen.

Es ist mir nun gelungen[1]), bei Untersuchung der Reaktion zwischen Silberionen und Anionen, welche schwer lösliche Silbersalze bilden, namentlich zwischen Silber- und Jodion, in verdünnter Lösung nachzuweisen, dass stets das Hydrosol entsteht, wenn entweder das Anion J' (Entstehung eines negativ geladenen AgJ-Hydrosoles) oder das Kation $Ag^{\cdot}$ (Bildung eines positiven Hydrosoles) noch in einer geringen, aber ganz bestimmten Menge vorhanden ist, dass aber sofort Gelbildung eintritt, wenn diese Ionenmenge in den praktisch undissociierten Zustand übergeht, so dass in diesem Falle die Gelbildung als letzte Etappe derselben Ionenreaktion anzusehen ist, durch die auch die Hydrosolbildung erfolgte. Wenn man dann weiter eines der durch die unvollständige Reaktion gebildeten Hydrosole, z. B. das negativ geladene, dialysiert, so gelingt die Reinigung nicht vollkommen, es wird vielmehr Jodion in diesem Falle zurückgehalten, und man kann durch eine geringe Menge Silberion Gelbildung herbeiführen, so dass die hier mit der Gelbildung stattfindende Reaktionsänderung nun nicht in hydrolytischer Spaltung des fällenden Elektrolyten besteht, sondern in einer wahren Ionenreaktion zwischen dem hinzutretenden Silberion und dem vom Hydrosol adsorbierten Jodion. Doch kommt in diesem Falle noch ein zweites Moment hinzu. Wie Köthner und Aeuer[2]) gefunden haben, besitzt das Jodsilberhydrogel ein ausgesprochenes Adsorptionsvermögen für Silbernitrat, ein Umstand, der bei früheren Atomgewichtsbestimmungen des Jods stets die Ermittlung eines zu niedrigen Wertes verursachte. In unserem Falle wird also nach Vollendung der Gelbildung, die mit dem Ende der Ionenreaktion zusammenfällt, das Gel noch aus neuerdings hinzutretender Silbernitratlösung eine bestimmte Menge dieses Körpers adsorbieren. Es setzt sich demnach bei der Gelbildung eines dialysierten Jodsilberhydrosoles durch überschüssige Silbernitratlösung die Adsorption zusammen aus dem durch die Ionenreaktion zwischen der im Hydrosol vorhandenen Jodionenmenge und den hinzutretenden Silberionen aufgenommenen Jodsilber und dem vom Jodsilbergel aus der Silbernitratlösung aufgenommenen Silbernitrat. Und es ist wohl möglich, dass auch bei anderen, durch Ionenreaktionen entstandenen Hydrosolen ähnliche Verhältnisse obwalten werden, doch liegen hierüber noch keine Versuche vor.

1) Journ. prakt. Chemie [2], **72**, 39 bis 56; **73**, 374 bis 382.
2) Ann. Chem. **237**, 123.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung der hauptsächlichsten Arbeiten, die auf dem Gebiete der Kolloïdchemie ausgeführt worden sind, die weit davon entfernt ist, vollständig sein zu wollen, wird man entnommen haben, dass zwar schon viel getan worden ist, der Erkenntnis der Kolloïde näher zu kommen, dass wir heute aber immer noch weit von einem vollkommen klaren Ueberblick über alle Erscheinungen in diesem weit ausgedehnten Gebiete entfernt sind. Wir sind bis jetzt immer noch im „Stadium verallgemeinernder Betrachtung von Spezialfällen", wie Zsigmondy[1]) sehr richtig in seinem Buche über irreversible Hydrosole gesagt hat, es liegen immer nur Beobachtungsreihen an einem Hydrosole oder doch nur mehreren Hydrosolen derselben Art vor oder sehr spärliche Beobachtungen an mehreren verschiedenartigen, namentlich negativen Hydrosolen. Es wird nach meiner Ansicht die Aufgabe der kommenden Zeit sein, eine systematische Prüfung der Elektrolyteinwirkung, zum Teil unter Wiederholung und Ergänzung älterer Arbeiten, mit genau quantitativer Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen bei der Elektrolytfällung durchzuführen, damit vor allen Dingen auch die hierbei auftretenden Reaktionsänderungen, die jetzt nur in einzelnen Fällen als Titeränderungen und in noch weniger Fällen als andere Ionenreaktionen erkannt wurden, allgemein bekannt werden, wodurch sicherlich ein neues Licht auf die Adsorptionserscheinungen und vielleicht auch auf das Zustandekommen der Hydrosolladungen und Elektrolytfällungen geworfen werden wird. Endlich dürfte es von hohem Interesse sein, mehr noch als bisher über die Leitfähigkeit der Hydrosole zu erfahren, über die, wie erwähnt, nur ganz wenige und zum Teil widersprechende Angaben bekannt geworden sind.

1) l. c.

Diskussion.

Stellvertretender Vorsitzender Herr Professor van't Hoff-Berlin: Ich schliesse mich dem Dank der Versammlung an und möchte vorschlagen, da dieser Vortrag der erste einer Gruppe von drei Vorträgen ist, die sich ungefähr auf dasselbe Thema beziehen, bevor ich die Diskussion eröffne, erst den Herren Zsigmondy und Siedentopf Gelegenheit zu geben, das ihrige über Kolloïde zu bringen.

Herr Dr. R. Zsigmondy-Jena:

ÜBER TEILCHENGRÖSSEN IN HYDROSOLEN.

Bekanntlich hat man schon vor längerer Zeit das Vorhandensein einer optischen Inhomogenität bei fast allen Hydrosolen mittels des Tyndallschen Versuches nachgewiesen, und in einzelnen Fällen konnte man auch die Existenz einer gröberen Zerteilung auf mechanischem Wege (Filtrieren durch Tonzellen u. s. w.) nachweisen. Ich brauche ja nur an die Namen der Forscher Picton und Linder, Spring, Lobry de Bruyn, Bredig u. a. zu erinnern, welche sich eingehender mit diesen Fragen beschäftigt haben.

Eine Erweiterung haben jene Untersuchungen durch die ultramikroskopischen Methoden[1]) erfahren, welche uns in den Stand setzen, nicht nur in vielen Fällen die Einzelteilchen selbst zu sehen und somit ein Urteil über die Farbe, Polarisation und Bewegung derselben zu erhalten, sondern auch die Möglichkeit geben, über die Masse der Teilchen Bestimmtes auszusagen.

Die Methode der Grössenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen darf ich als bekannt voraussetzen, sie ist in Drudes Ann. 10, 16 bis 30, eingehend beschrieben; sie beruht auf der Auszählung der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Einzelteilchen, deren Gesamtmasse bekannt ist.

Die ultramikroskopische Grössenbestimmung kann aber nur ausgeführt werden, soweit die Einzelteilchen sichtbar gemacht werden können, sie versagt bei kleineren Teilchen. Die Grenze der Sichtbarkeit ultramikroskopischer Teilchen schwankt von Körper zu Körper, sie ist abhängig von den optischen Konstanten des zerteilten Körpers und des Mediums, auch von der spezifischen Intensität der Lichtquelle und von der numerischen Apertur der zur Beleuchtung und zur Beobachtung verwendeten Objektiv systeme.

Wir bezeichnen diejenigen ultramikroskopischen Teilchen, welche noch einzeln gesehen werden können, als submikroskopische Teilchen[2]) oder als Submikronen[3]), die nicht mehr einzeln sichtbar zu machenden als amikroskopische[2]) oder als Amikronen[3]).

Es scheint nun sehr wünschenswert, wenigstens in einigen besonders günstigen Fällen einen Weg zu finden, der es gestattet, auch über die Grösse der amikroskopischen Teilchen (Amikronen) ein Urteil zu erhalten, und ich möchte mir zunächst erlauben, auf eine Eigenschaft der Goldteilchen in Hydrosolen aufmerksam zu machen, welche es tatsächlich ermöglicht, eine Methode zur Grössenbestimmung amikroskopischer Goldteilchen auszuarbeiten und mir bereits einen vorläufigen Einblick in die hier vorhandenen Grössenverhältnisse gewährt hat.

1) Siedentopf und Zsigmondy, Drudes Ann. **10**, 1 bis 33 (1903).

2) Vergl. Siedentopf, Berl. Klin. Wochenschr. **32** (1904).

3) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloïde". S. 87. Gustav Fischer, Jena 1905.

Bekanntlich haben Bredig und Weinmayr[1]) gezeigt, dass kolloïdales Gold die Reduktion des Quecksilbers durch Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt, und dass *Hg* auf der Goldoberfläche sich niederschlägt, in einer Dicke, die unter gewissen Voraussetzungen sich berechnen lässt.

Die Teilchen der kolloïdalen Goldlösungen haben aber noch die interessante Eigenschaft, Uebersättigungen in gold- und silberhaltigen Reduktionsgemischen unter katalytischer Beschleunigung des Reduktionsvorganges auszulösen[2]) und auf Kosten der auf ihnen abgeschiedenen Edelmetalle zu grösseren Gebilden heranzuwachsen: Hierin verhalten sie sich ganz analog den kleinsten Kristallkeimen, welche in übersättigten Lösungen derselben Substanz zu grösseren Kristallen heranwachsen. Sie wachsen so lange, als noch eine Uebersättigung vorhanden ist, und man hat es demnach in der Hand, amikroskopische Goldkeime so lange wachsen zu lassen, bis sie ultramikroskopisch deutlich sichtbar werden.

Die entstandenen Submikronen lassen sich dann leicht auszählen. In ähnlicher Weise haben Ostwald[3]) und auch Tammann[4]) Aufschluss erhalten über die Anzahl der in einer übersättigten Lösung oder unterkühlten Schmelze enthaltenen, anfangs unsichtbaren Kristallkeime. Sobald man aber die Anzahl von Goldkeimen kennt, auf welche sich eine bestimmte Masse verteilt, kann man auch die durchschnittliche Masse eines Teilchens feststellen.

Einige vorläufige Versuche der Grössenbestimmung amikroskopischer Teilchen nach dieser Methode, welche an zwei kolloïdalen Goldlösungen, die noch einen deutlichen Lichtkegel, aber keine Einzelteilchen erkennen liessen, angestellt worden waren, haben zu Werten der

1) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 840.

2) Aehnliche Beobachtungen haben auch L. Vanino und F. Hartl gemacht. Ber. **39**, 1696 bis 1700 (1906).

3) Ostwald, Lehrbuch, Bd. 2, II, S. 756.

4) Tammann, Z. f. Elektroch. **10**, 532 (1904).

Lineardimension geführt, die zwischen 1,7 und 3 $\mu\mu$ liegen[1]).

Ich möchte nur noch erwähnen, dass ich den Nachweis geführt habe, dass tatsächlich die Goldteilchen die erwähnte katalytische Beschleunigung des Reduktionsvorganges hervorrufen und nicht ein anderer Bestandteil der Flüssigkeit, und dass sie dabei zu grösseren ultramikroskopischen Teilchen heranwachsen. Näheres darüber findet sich in einer Abhandlung, welche demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie erscheinen wird[2]).

(Vortragender führt einige in Gemeinschaft mit Professor Lottermoser ausgeführte Versuche vor, aus welchen hervorgeht, wie durch Hinzufügen geringer Mengen von kolloïdaler Goldlösung zu silberhaltigen Reduktionsgemischen die Reaktion beschleunigt wird. Das neue Verfahren zur Herstellung von Metallhydrosolen ermöglicht es, Zerteilungen von Metallen in beliebiger Teilchengrösse zwischen etwa 2 und 50 $\mu\mu$ zu erhalten, wenn man die kleinsten Goldteilchen als Katalysatoren verwendet.)

Eine der interessantesten Aufgaben der ultramikroskopischen Methoden war zunächst die, ein Bild davon zu geben, wie die Beschaffenheit einer Zerteilung mit abnehmender und bestimmter Teilchengrösse sich ändert. Ich werde versuchen, diese Aenderung sowohl an der Hand von Experimeten, wie durch Tafeln zu erläutern, muss aber bezüglich aller Einzelheiten auf meine Monographie „Zur Erkenntnis der Kolloïde" (Ueber irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie)[3]) verweisen, woselbst noch viele andere Fragen, die hier nicht berührt werden können, behandelt sind.

(Vortragender führt eine Reihe von Goldzerteilungen mit abnehmender Teilchengrösse zwischen etwa $2 \cdot 10^3$ $\mu\mu$ und 1 $\mu\mu$ vor. Es wird gezeigt, dass mit abnehmender Teilchengrösse bei gleichbleibendem Goldgehalt die optische Inhomogenität zunimmt, dann wieder abnimmt, während die Intensität der Färbung anfangs zunimmt und später abnimmt, um bei hochrot gefärbten Hydrosolen zwischen 50 und 1 $\mu\mu$ nur mehr wenig sich zu ändern. Trotz dieser annähernden Konstanz der Farbenintensität nimmt die Intensität des von der Gesamtmenge der Goldteilchen abgebeugten Lichtes mit der Grösse der Ultramikronen rasch ab und erreicht die Grenze der Wahrnehmbarkeit in der Nähe der molekularen Dimensionen.)

Die folgende Tabelle enthält einige Angaben über das Aussehen von Goldzerteilungen bestimmter Teilchengrösse und gleichen Goldgehaltes zwischen etwa 3000 und 1 $\mu\mu$.

Uebersicht über das Aussehen von Goldzerteilungen verschiedener Teilchengrösse.

Teilchengrösse	Farbe im durchfallenden Lichte	Aussehen im auffallenden Lichte	Lichtkegel ohne Mikroskop	Ultramikroskopische Beobacht.
1 bis 3 μ	Wenig gefärbt, grünlich-blau.	Schwach getrübt.	Goldgelb, grössere Teilchen mit freiem Auge zu sehen.	Sichtbare Teilchen in rasch abnehmender Helligkeit.
50 bis 100 $\mu\mu$	Blau oder violett (selten rot), intensive trübe Farbe.	Enorm stark getrübt, kupferbraun.	Gelbbraun, äusserst intensiv.	
30 bis 40 $\mu\mu$	Hochrot[1])	Schwach getrübt.	Intensiv grün.	
15 bis 20 $\mu\mu$	Desgl.[1])	Ganz klar[2]).	Grün.	
8 bis 9 $\mu\mu$	Desgl.[1])	Desgl.	Grün, viel schwächer.	
2 bis 3 $\mu\mu$	Desgl.	Desgl.	Schwach, ohne erkennbare Farbe.	Schwacher Lichtkegel.
?	Rot.	Desgl.	Kein deutlicher Lichtkegel.	Kein Lichtkegel bemerkbar, nur einzelne, zufällige Staubteilchen.

1) Die Einzelbestimmungen haben folgende Werte ergeben:

Flüssigkeit	Masse der Goldteilchen mg	Lineardimension der Goldteilchen mm	Lichtkegel im Ultraapparat von Zeiss
$Au\,P_{s_1}$	$9{,}7 \cdot 10^{-17}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	Schwacher Lichtkegel.
$Au\,P_{s_3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-16}$ $3{,}2 \cdot 10^{-16}$ $5{,}4 \cdot 10^{-16}$ $1{,}7 \cdot 10^{-16}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$ $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$	Etwas stärkerer Lichtkegel.

Trotz der beträchtlichen Fehlerquellen scheint die Grössenordnung der Masse dieser Teilchen genügend genau festgestellt zu sein.

2) An die Redaktion eingesandt am 31. März 1906.

3) Jena 1905. Verlag von Gust. Fischer.

1) Auch bei dieser Teilchengrösse sind violette oder blaue Flüssigkeiten beobachtet worden; die Farbe der Submikronen ist dann meist gelb oder braun; es gibt ferner auch Goldlösungen mit amikroskopischen Teilchen, welche im durchfallenden Lichte violett oder tiefblau erscheinen. (Vergl. Zsigmondy, l. c., Kap. XI u. XII.)

2) Zuweilen trifft man rote Hydrosole mit Teilchengrössen zwischen 10 und 20 $\mu\mu$ an, die im auffallenden Lichte eine bräunliche, an Fluorescenz erinnernde Trübung aufweisen. Diese rührt aber nicht von den kleineren grünen Teilchen her, sondern von grösseren gelben oder roten, welche in bedeutend geringerer Zahl

(Zur besseren Veranschaulichung der Teilchengrössen in Goldhydrosolen wurden zwei aus der erwähnten Monographie entnommene Tafeln vorgezeigt, in welchen die Grösse der submikroskopischen Goldteilchen verglichen ist, einerseits mit der Grösse von Blutkörperchen, Bakterien, Kaolinteilchen u. s. w., anderseits mit den hypothetischen Molekulardimensionen. In einer dritten Tafel ist die ungefähre Bewegung eines submikroskopischen Goldteilchens vergrössert eingezeichnet, zum Vergleich mit der schon lange bekannten Brownschen Bewegung suspendierter Körper.)

Die Goldzerteilungen mit abnehmender Teilchengrösse sind deshalb von Wichtigkeit, weil sie zeigen, dass selbst ein Körper mit so hohem Reflexionsvermögen, wie das metallische Gold, so weit zerteilt werden kann, dass die Zerteilung optische Homogenität erreicht, und zwar bei Teilchengrössen, die kleiner sind, als etwa 1 $\mu\mu$[1]). Es ergibt sich daraus, dass kristalloïde Lösungen mit kleinerem Molekulargewicht in kleineren Schichtendicken optisch homogen erscheinen müssen, auch wenn sie räumliche Diskontinuitäten von der Grössenordnung der Moleküle enthalten. Bei Durchleuchtung grösserer Schichtendicken kann allerdings auch bei molekularer Zerteilung eine optische Inhomogenität zu stande kommen, wie Lord Rayleigh[2]) gelegentlich seiner Betrachtungen über das Himmelsblau dargetan hat. Auch ist es nicht ausgeschlossen, dass grössere Moleküle in konzentrierterer Lösung bei mässigen Schichtendicken das Auftreten einer optischen Inhomogenität veranlassen können, wie Lobry de Bruyn[3]) angenommen hat.

Betreffs der ultramikroskopisch leeren Goldhydrosole sei nur erwähnt, dass auch auf sie der von Barus und Schneider, wie von Bredig bezüglich der gröberen Metallzerteilungen vertretene Standpunkt, nach welchem diese als heterogene Gebilde im Sinne der Phasenlehre aufzufassen sind, angewendet werden kann, wenn auch anderseits die in ihnen enthaltenen räumlichen Diskontinuitäten nicht notwendig grösser zu sein brauchen wie diejenigen, welche nach der kinetischen Theorie in den Lösungen hochmolekularer kristalloïder Lösungen enthalten sind[1]).

Neben den hier erwähnten existieren noch andere Reihen von Zerteilungen mit abnehmender Teilchengrösse. Die erste, welche für die Kolloïdchemie Bedeutung gewonnen hat, ist die bekannte Reihe von Arsensulfidhydrosolen, welche Picton und Linder hergestellt haben, deren Glieder mit kleineren Teilchen messbaren osmotischen Druck aufweisen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die verschiedenen Modifikationen des „allotropen" Silbers von C. Lea zum Teil verschiedenen Teilchengrössen angehören.

Neuerdings hat W. Biltz in Gemeinschaft mit W. Geibel mehrere derartige Serien von Hydrosolen hergestellt[2]), und zwar mit As_2S_3, Sb_2S_3 und Berliner Blau.

Biltz kommt zu dem Resultate, dass die meisten anorganischen Hydrosole in nahezu oder ganz optisch leerer Form hergestellt werden können. Von den von Biltz und Geibel untersuchten Hydrosolen bestanden im wesentlichen aus Amikronen: Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Zirkonoxyd, Kieselsäure, Wolframblau, während Eisenoxyd und Vanadinpentoxyd an der Grenze der optischen Auflösbarkeit standen. Molybdänblau war teilweise optisch auflösbar.

Zahlreiche, an reversiblen, wie an irreversiblen Hydrosolen angestellte Beobachtungen haben gezeigt, dass in vielen derselben die Einzelteilchen sichtbar gemacht werden können; es sei hier auf die Arbeiten von Cotton und Mouton[3]), von Raehlmann, von Much, Römer und Siebert, von Biltz und Gatin-Gružewska, von Leonor-Michaelis[4]) und auf die Arbeiten des Verfassers[5]) hingewiesen, aus welchen hervorgeht, dass Submikronen (d. h. sichtbare ultramikroskopische Einzelteilchen) in den meisten kolloïdalen Metallen, in vielen kolloïdalen Sulfiden, in Jodsilberhydrosol, in Eiweisslösungen der verschiedensten Art, in Glycogen und in Farbstofflösungen nachgewiesen werden können, oft in so grosser Zahl, dass sie die Hauptmenge des zerteilten Körpers auszumachen scheinen. Die Grösse dieser sichtbaren Teilchen ist in den meisten Fällen noch nicht bestimmt worden, es sprechen aber viele Gründe dafür, dass sie beträchtlich grösser sein

---

vorhanden sind. Die Wirkung dieser Teilchen auf das Licht erklärt sich ohne weiteres aus ihrer absoluten Anzahl; wenn ein Hydrosol z. B. 0,7 Milliarden grüne Goldteilchen von 15 $\mu\mu$ pro Kubikmillimeter enthält, und wenn auf 100 solcher Teilchen bloss ein grösseres gelbes kommt, so sind im Kubikmillimeter immer noch 7 Millionen gröbere Goldteilchen enthalten, die, wenn sie auch in ihrer Gesamtmenge nur einen Bruchteil des vorhandenen Goldes enthalten, immerhin schon zu einer Trübung Veranlassung geben können.

1) bei 1,7 bis 3 $\mu\mu$ ist noch ein deutlicher Lichtkegel vorhanden.

2) Phil. Magaz. **5**, XLVII, 376 bis 383 (1899).

3) Rec. des trav. chim. Pays Bas **23**, 155 (1904); **9**, 251 (1900).

1) Näheres darüber in der zitierten Monographie, Kap. XVII, S. 141 bis 143.

2) Götting. Nachr. **2** (1906).

3) Compt. rend. **1903**, CXXXVI, 29. Juni; **1904**, 20. Juni, und **1905**, CXLI, 317 und 349.

4) Literatur bis Mai 1905: Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloïde, Kap. XIX; ferner Michaelis, Hofmeisters Beiträge **8**, 38 bis 50; Raehlmann, Archiv f. d. ges. Physiologie **112**, 128 bis 170 (1906); Schneider und Just, Z. f. wiss. Mikroskopie **22**, 481 bis 530 (1905).

5) Zsigmondy, l. c., Kap. XVIII.

müssen, als die in den klaren kolloïdalen Goldlösungen.

Als wichtige Entdeckungen seien hier erwähnt: Der Nachweis von Submikronen im Glycogen (Raehlmann, Biltz und Gatin-Gružewska); im eiweisshaltigen Harn, im Pferdeserum (Raehlmann und Much, Römer und Siebert); der Nachweis der optischen Auflösbarkeit in wässerigen Lösungen von hochmolekularen Sulfosäurefarbstoffen, wie Indulin, Violettschwarz, Anilinblau, Bayrischblau (L. Michaelis); ferner in den wässerigen Lösungen, wie Congo-Echtblau, Alkaliblau, Benzo-Blauschwarz R (E) (Raehlmann).

In vielen anderen Farbstofflösungen findet man dagegen nur vereinzelte Teilchen, die als Verunreinigungen aufzufassen sind. Dahin gehören z. B. Farbstoffe mit kleinerem Molekulargewicht in stark verdünnter Lösung.

Bekanntlich hat Krafft gezeigt, dass das Molekulargewicht von Fuchsin und Methylviolett in wässeriger Lösung beträchtlich grösser ist, als in alkoholischer[1]. Die wässerigen Lösungen dieser Farbstoffe zeigen nach Michaelis von einer gewissen Konzentration an in reichlicher Menge submikroskopische Teilchen. Die wässerige Fuchsinlösung diffundiert anderseits durch Pergament. Vergleicht man diese Befunde, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass das Fuchsin in der konzentrierteren wässerigen Lösung sowohl als Kolloïd, wie als Kristalloïd enthalten ist. Dem kristalloïdal gelösten Anteil würde der noch vorhandene osmotische Druck und das Diffusionsvermögen zuzuschreiben sein, dem kolloïdal gelösten aber die optische Inhomogenität.

Alle diese Verhältnisse müssen noch eingehend studiert werden, auch die Frage, wie weit die Hydrolyse und andere chemische Reaktionen an dem Auftreten der Submikronen beteiligt sind.

Manchmal bewirken Temperaturänderungen bei reversiblen Hydrosolen das Auftreten von Submikronen. Eine bei Siedehitze bereitete Lösung von löslicher Stärke zeigt anfangs nur einen schwachen Lichtkegel; nach längerem Stehen bildet sich eine milchweisse Flüssigkeit, die ganz durchsetzt ist mit Submikronen von 50 bis 100 $\mu\mu$[2]. Aufkochen der Flüssigkeit stellt den Anfangszustand wieder her[3]. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass die Stärke bei Siedehitze in einer dem Dampfzustande vergleichbaren Lösung vorliegt, die bei gewöhnlicher Temperatur stark übersättigt ist. Bei etwa 10° C. muss die Löslichkeit der Stärke eine sehr geringe sein, denn auch stark verdünnte Lösungen zeigen nach längerem Stehen bei dieser Temperatur eine beträchtliche Verstärkung des Lichtkegels, die auf der Ausbildung von grösseren Amikronen beruht.

Dieses Verhalten erinnert sehr an das von manchen Kristalloïden, die bei höheren Temperaturen viel leichter löslich sind, als bei niedrigen; der Unterschied würde darin bestehen, dass die Kristalle der letzteren in geringerer Anzahl gebildet werden und schnell heranwachsen, bei der löslichen Stärke aber in ungeheurer Anzahl sich bilden, langsam wachsen und daher submikroskopisch bleiben.

Anderseits besteht eine gewisse Analogie zwischen dem Auftreten der Trübungen in kolloïdalen Lösungen und den entsprechenden Erscheinungen im kritischen Gebiete der Lösungen, auf welche Konowalow[1] aufmerksam gemacht hat. Aber es bestehen auch gewisse Unterschiede[2], welche es mir wahrscheinlich erscheinen lassen, dass es sich bei der löslichen Stärke um das Auftreten einer festen Phase handelt.

Es ist gezeigt worden, dass das Gold bis annähernd zur optischen Homogenität zerteilt werden kann und trotzdem durch Kochsalz leicht gefällt wird.

Die Teilchen eines bestimmten Hydrosols können daher die verschiedenste Grösse annehmen, ohne dass dadurch sein Verhalten gegen Reagentien wesentlich geändert wird[3]. So verliert das kolloïdale Gold durch sehr feine Zerteilung nicht seine Eigenschaft, durch geringe Salzmengen gefällt zu werden, während anderseits eine Eiweisslösung durch beträchtlichen Kochsalzzusatz nicht gefällt wird, auch wenn sie sehr grosse Teilchen enthält.

Aus dem Verhalten der Hydrosole kann man demnach nicht auf die Teilchengrösse schliessen, ebenso wenig, wie aus ihrer Farbe[4]. Auch aus dem Umstande, dass einzelne Lösungen im Ultraapparat keine Einzelteilchen aufweisen, darf man nicht schliessen, dass diese Flüssigkeiten wesentlich kleinere Teilchen enthielten, als die Metallhydrosole mit submikroskopischen Teilchen. Denn die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit variiert von Körper zu Körper und liegt um so höher, je näher der Brechungsexponent

---

1) Ber. **32**, 1612 (1899). Noch ausgesprochener zeigen nach Krafft die Seifen dieses Verhalten.

2) Zsigmondy, l. c., 174.

3) Aehnlich, nur nicht so auffällig, verhält sich auch die Gelatinelösung.

---

1) Drudes Ann. **10**, 360 bis 391; **12**, 1160 bis 1164.

2) Möglichkeit der Verdünnung, ohne den Charakter der Trübung zu ändern; die milchige Trübung zerfällt bei weiterer Abkühlung nicht in zwei getrennte homogene Flüssigkeiten, die Trennung der Bestandteile bewirkt das Zurückbleiben eines festen Rückstandes.

3) Bei quantitativer Prüfung zeigen sich allerdings gewisse Unterschiede, dies konnte ich z. B. beim Verhalten gegen Schutzkolloïde feststellen.

4) Siedentopf und Zsigmondy, l. c. 35; Kirchner und Zsigmondy, Drud. Ann. **15**, 573 (1904).

des zerteilten Körper demjenigen des Mediums steht.

Tragen wir auf einer Horizontalen die Teilchengrösse auf und bezeichnen durch einen Vertikalstrich *v* (Fig. 229) die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit, so deutet *a* das amikroskopische Gebiet und *s* das submikroskopische an. Für Gold würde diese Grenze unter günstigsten Verhältnissen ungefähr bei *v'* liegen [1]), für Stärke dürfte sie nach vorläufigen Versuchen unter gleichen günstigen Verhältnissen ungefähr bei *v''* liegen. Es ist demnach bei Stärke und auch bei vielen anderen Körpern das amikroskopische Gebiet viel grösser, als bei kolloïdalem Gold, und die ultramikroskopische Homogenität ist bei jenen früher erreicht, als bei diesen.

Meine Herren! Wenn heute auch noch nicht ein abschliessendes Urteil über alle bei den Hydrosolen vorkommenden Grössenverhältnisse gegeben werden kann, und wenn auch eine Fundamentalfrage, ob nicht manche der kolloïdalen Lösungen mit amikroskopischen Teilchen doch als sogen. echte Lösungen, d. h. als kristalloïde Lösungen mit sehr hohem Molekulargewicht aufzufassen sind, so haben doch die Resultate der bisherigen ultramikroskopischen Untersuchungen gezeigt, dass das Vorhandensein submikroskopischer Teilchen viel weiter verbreitet ist, als man es vorher vermuten konnte, und dass diese Teilchen in vielen Fällen zu den wesentlichen Bestandteilen der kolloïdalen Lösungen zu zählen sind. Lösungen, wie diejenigen des Glycogens, des Echtblaus, Bayrischblaus u. s. w., die man früher wohl meistens für homogen gehalten haben würde, haben sich optisch als heterogene Gebilde erwiesen. Ebenso die nativen Eiweisslösungen; es scheint nicht unwahrscheinlich, dass den in ihnen enthaltenen Submikronen bestimmte, noch nicht näher erkannte Funktionen im Organismus zukommen, wie ja auch die viel grösseren Blutkörperchen eine eminente Bedeutung für den lebenden Organismus besitzen.

Betrachten wir anderseits das amikroskopische Gebiet zwischen den molekularen und den submikroskopischen Dimensionen, ein Gebiet, das ja bei einzelnen Hydrosolen noch eine ziemlich weite Ausdehnung besitzt, und wohl als das unzugänglichste von beiden Seiten her betrachtet

Fig. 229.

werden kann, so lässt sich darüber doch aussagen, dass wenigstens in einer Richtung ein Schritt nach vorwärts getan ist, und dass man in einem günstigen Falle über die Teilchengrösse ein Urteil gewonnen hat. Freilich wird es erst künftiger Forschung vorbehalten bleiben, auch hier der Materie Schritt für Schritt ihre verborgenen Geheimnisse zu entreissen.

Es ist zu erwarten, dass die exakte Durchführung ultramikroskopischer Untersuchung, namentlich, wenn sie mit physikalisch-chemischen Methoden gepaart, an die Prüfung der Hydrosole herantritt, noch manchen interessanten Aufschluss über die Vorgänge in kolloïdalen Lösungen geben wird [1]).

1) Für Objektiv *AA* zur Beleuchtung und *D** von Zeiss zur Beobachtung bei 6 bis 10 μμ, wenn man bei Sonnenlicht beobachtet.

1) Die Besprechung der Schutzwirkungen soll bei anderer Gelegenheit erfolgen.

Herr H. Siedentopf:

ÜBER KOLLOIDALE ALKALIMETALLE.

(Vorläufige Mitteilung.)

Ultramikroskopische färbende Zerteilungen von Natrium oder Kalium lassen sich in wasserfreien Chlornatriumkristallen herstellen [1]). Die Farbe des von den Ultramikronen absorbierten Lichtes — das sie auch stark abbeugen, wodurch die Teilchen im Ultramikroskop sichtbar werden — ändert sich gesetzmässig mit der Temperatur, indem sich mit steigender Temperatur das Absorptionsmaximum vom blauen bis zum roten Ende des Spektrums verschiebt. Bei höheren Temperaturen sind die Teilchen in flüssiger Phase vorhanden. Gleichzeitig wirkt eine dampfförmige, amikroskopische Phase des Alkalimetalls in anderer Weise färbend. Auf optisch leere Zerteilungen, welche im durchfallenden Licht gelb sind, wirkt blaues Licht so, dass Submikronen von Natrium ausgeschieden werden bei gleichzeitiger Blaufärbung. Die bei etwa 300° stabilen, Grün absorbierenden Alkaliteilchen werden bei dieser Temperatur durch grünes Licht im Fokus des Ultramikroskops in kurzer Zeit verdampft, so dass das Präparat im Fokus optisch leer wird. Weniger schnell werden die bei höheren Temperaturen auftretenden grösseren gelben und orangefarbenen

1) H. Siedentopf, Physikal. Zeitschr. 6, 855 bis 866 (1905).

Teilchen durch das Licht verdampft. Die Teilchen werden um so langsamer verdampft, je grösser sie sind. Die besonders lichtempfindlichen grünen Teilchen haben eine Grösse von etwa 10^{-6} cm. Am stärksten verdampfend wirkt Licht von der Farbe, welche die Teilchen abbeugen. Bei 450° tritt in der Ausscheidung der Submikronen von Natrium ein scharfes Maximum auf, wodurch das feste „Lösungsmittel" spröde wird. Oberhalb 500° sind die Präparate optisch leer, sie emittieren aber bei etwa 550° rotes Licht erheblich stärker als ungefärbtes *NaCl*. Sie entfärben sich bei 580° dadurch, dass das *Na* vollkommen herausdestilliert.

Diskussion.

Professor Haber-Karlsruhe: Darf ich im Anschluss an den letzten Vortrag eine Frage stellen. Ich habe vor kurzer Zeit in unserer Karlsruher Chemischen Gesellschaft einen Vortrag gehört, welcher sich mit der natürlichen und der künstlichen Färbung des Steinsalzes beschäftigte. Dabei handelte es sich unter anderem um die Frage der Entfärbung dieser durch Natrium gefärbten Kristalle. Der Kollege Wöhler, der die Sache bearbeitete, fand, dass dieselben sich bei 570° entfärbten. Ich habe in einem Lichtbild, das der Herr Vorredner vorhin entworfen hat, gesehen, dass eine viel niedrigere Temperatur von ihm dafür gefunden worden ist. Diese Temperaturen haben eine gewisse Bedeutung, insbesondere, da Wöhler darauf einen wesentlichen Unterschied aufbaut zwischen dem natürlich gefärbten Steinsalz, das sich schon bei 270° entfärbt, und diesen künstlich gefärbten Salzproben, die sich erst bei viel höheren Temperaturen entfärben.

Hängt die Entfärbungstemperatur ab von der Art des Erhitzens oder sind die im Lichtbild gezeigten Temperaturen Fixpunkte, die sich immer wieder finden?

Dr. Siedentopf-Jena: Den Grund, weshalb in dem projizierten Präparat die Entfärbungszone schon bei 480° erscheint, habe ich, glaube ich, vorhin auseinandergesetzt, indem ich sagte, da müsste eigentlich Rotfärbung vorhanden sein; dieselbe hält sich aber nicht bei der Abkühlung.

Dass bei natürlich gefärbtem Steinsalz die Entfärbung bei etwa 270° eintritt, vermute ich darauf zurückführen zu dürfen, dass in diesen natürlich gefärbten Präparaten sehr viele, leicht nachweisbare Einschlüsse von Mutterlauge vorhanden sind, welche bei Erhitzung auf 270° bereits derartigen Dampfdruck besitzen, dass sie eine chemische Umwandlung der freien Alkalimetalle bewirken. — In künstlich gefärbten Präparaten ist Vorhandensein von Mutterlauge ausgeschlossen, da sie vorher ausgeglüht waren. Man hat ein empfindliches Kriterium beim Ausglühen, da nur bei absoluter Wasserfreiheit im Kathodenvakuum Fluorescenz auftritt. Die geringsten Spuren Wasser, die chemisch gar nicht mehr nachweisbar sind, verraten sich durch Ausbleiben dieser Fluorescenz.

Professor Haber-Karlsruhe: Sie nehmen also an, dass die natürliche Färbung und diese Färbung mit Alkalimetall doch im wesentlichen gleichartig sind. Es bliebe aber dann noch eine Frage. Wöhler hat uns vorgetragen, dass er einen regelmässigen Unterschied fand insofern, als das natürlich gefärbte Steinsalz nicht alkalisch reagiert bei der Auflösung, während dieser künstlich gefärbte Stoff stets eine alkalische Reaktion gab, die der Anwesenheit des Alkalimetalles entspricht.

Dr. Siedentopf-Jena: Kleinere Unterschiede sind natürlich zwischen natürlich und künstlich gefärbtem Steinsalz vorhanden, weil die Entstehungsweise eine ganz andere ist.

Die alkalische Reaktion der künstlich mit Alkalidampf gefärbten Salze beruht auf der viel höheren Konzentration des künstlich färbenden Alkalis. In natürlich gefärbten Stücken ist die Konzentration eine ungleich viel geringere. In den künstlich gefärbten sind die ultramikroskopischen Beugungsscheibchen viel dichter und viel heller als in den natürlich gefärbten. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Entstehungsursache der natürlich gefärbten eine ganz andere ist, weil sie wahrscheinlich zurückzuführen ist auf Becquerelstrahlen (vergl. Physik. Zeitschr. 7, 10 [1905]).

Aber ich will hier nicht weiter auf theoretische Diskussionen eingehen. Ich möchte nur allgemein sagen, dass Unterschiede selbstverständlich vorhanden sind, dass aber in beiden Fällen die Färbung auf ultramikroskopisch verteilte Alkalimetallteilchen zurückzuführen ist.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich wollte nur an den Vortragenden die Frage richten, wie diese Färbung sich verhält zu den Färbungen, welche The Svedberg bei seinen neulich durch elektrische Zerstäubung hergestellten kolloïdalen Alkalimetall-Lösungen in organischen Flüssigkeiten beobachtet hat.

Dr. Siedentopf-Jena: The Svedberg hat durch elektrische Zerstäubung bei hohem Funkenpotential von Alkalimetallen in Aethyläther kolloïdale Lösungen von Alkalimetallen erhalten von blauvioletter Farbe. Die Lösung habe ich noch nicht untersuchen können. Ich vermute, dass sie, im Ultramikroskop untersucht, dieselben Erscheinungen geben werden. Die Verteilung wird aber wohl nicht stabil sein.

Prof. Dr. W. Biltz-Clausthal: Ich darf mir vielleicht noch einige Bemerkungen zu dem interessanten Thema der optisch leeren kolloïdalen Lösungen erlauben, das Herr Dr. Zsigmondy angeschnitten hat. Es scheint, dass es sich hier um Fragen fundamentaler Bedeutung für die Auffassung der kolloïdalen Lösungen handelt; denn wenn wirklich diese optisch leeren Lösungen einer fast oder völlig molekularen Verteilung des einen Stoffes mit dem andern entsprechen, und wenn sie anderseits die typischen Eigenschaften der kolloïdalen Lösungen besitzen, dann sind wir gezwungen, die Definition der Kolloïde zu ändern; denn offenbar ist eine molekulare Verteilung tektonisch, wenn ich mich so ausdrücken darf, identisch mit einer wahren Lösung; wir dürften also nicht mehr eine kolloïdale Lösung als mikroheterogenes Gebilde von den wahren Lösungen abtrennen. Optisch leere kolloïdale Lösungen erhält man nun, und zwar, wie ich in einer von Herrn Zsigmondy schon erwähnten Arbeit habe zeigen können, systematisch, wenn man Kolloïde, z. B. kolloïdales Arsensulfid, in immer wachsender Verdünnung herstellt. Vergleicht man diese mit solchen gleichen Gehaltes, die durch Verdünnen von Lösungen ursprünglich höherer Arsensulfidkonzentration erhalten sind, so zeigen die ersten weder Lichtkegel, noch Teilchen, die zweiten deren sehr viel. Man kann das systematisch so weit treiben, wie man will und zunächst lässt sich gar nicht übersehen, wo die Verteilung eine andere Grenze haben sollte, als bei den molekularen Dimensionen. Zur weiten Klärung der Frage wäre meines Erachtens abgesehen von der Entscheidung darüber, ob die optisch leer gelösten Stoffe in der Tat in Moleküle zerfallen sind, zu beantworten: sind diese Lösungen wirklich kolloïdal, d. h. zeigen sie keinen erheblichen osmotischen Druck. In dieser Richtung liegen meines Wissens noch keine Versuche vor.

Dass die Existenz optisch leerer Lösungen von Schwermetallhydroxyden unter Umständen nützlich werden kann, hat sich bei ultramikroskopischen Löslichkeitsbestimmungen herausgestellt, bei welchen das Ultramikroskop ähnlich, wie das Nephelometer von Richards benutzt wurde, um den Grenzwert zu bestimmen, bei welchem in einer durch Vereinigung der Komponenten erhaltenen Lösung kein Ueberschuss ungelösten Stoffes mehr vorhanden ist. So ergab sich in Normalitäten für $AgCl$ der Wert $1{,}7 \cdot 10^{-5}$, für PbS $4{,}8 \cdot 10^{-6}$, für Ag_2S $5{,}6 \cdot 10^{-7}$, während die Leitfähigkeit $1{,}1 \cdot 10^{-5}$, $4{,}3 \cdot 10^{-6}$, $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ liefert.

Stellvertretender Vorsitzender Professor van't Hoff-Berlin: Eine Diskussion über Kolloïde bekommt leicht etwas Kolloïdales. Ich möchte mich auch selbst gern daran beteiligen; aber ich hoffe, die Herren heute Abend beim Festessen noch zu sehen und schlage im Interesse der anderen Herren Vortragenden vor, dass wir jetzt in unserer Tagesordnung weitergehen.

Herr Dr. O. Sackur-Breslau:

PASSIVITÄT UND KATALYSE.

Gelegentlich von Untersuchungen über die Angreifbarkeit von Metallen und Legierungen durch Säuren und über ihre Fähigkeit, Salze solcher Metalle aus ihren Lösungen auszufällen, wurde ich dazu geführt, die Metallauflösung stets, auch wenn sie anodisch durch den elektrischen Strom hervorgerufen wird, als eine Vereinigung des Metalles mit Sauerstoff, bezw. den entladenen Anionen aufzufassen [1]). Geht diese Vereinigung nicht rasch genug vor sich, so werden die durch den Strom zur Anode geführten Anionen nicht durch das Metall depolarisiert und dieses erscheint passiv. Diese Auffassung der Passivität als ein Geschwindigkeitsphänomen wird von den meisten neueren Forschern, die über Passivität gearbeitet haben, geteilt, sei es, dass diese zur Erklärung der langsamen Auflösung des Metalles eine schützende Oxydschicht [2]), eine schützende Gasschicht [1]), eine Reaktion im Metall [2]) annehmen oder gar keine Vermutung über den Reaktionsmechanismus äussern [3]). Im Widerspruch steht sie jedoch z. B. mit der Theorie von Wolf Müller [4]), der eine Gleichgewichtsverschiebung im passiven Metall wahrscheinlich zu machen sucht [5]).

1) Z. f. Elektroch. **10**, 841.
2) Z. B. Ruer, Z. f. Elektroch. **11**, 661; Haber und Goldschmidt, ebenda **12**, 49.

1) Fredenhagen, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 1.
2) Finkelstein, Z. f. physik. Chemie **39**, 104.
3) Le Blanc und Levi, Boltzmann-Festschrift 1904, 192.
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 577. Auch Muthmann und Frauenberger (Ber. d. Bayer. Akad., Math.-physik. Kl. **34**, 201) scheinen in der Sauerstofflegierung nicht die Ursache einer verzögerten Auflösung, sondern die Verminderung der Auflösungstendenz zu sehen.
5) Es sei mir gestattet, an dieser Stelle einen Irrtum richtig zu stellen. Herr Wolf Müller sagt in seiner letzten Abhandlung (Z. f. Elektroch. **11**, 763, oben), dass meine Hypothese „in sich zusammenfalle", weil sie mit der von Hittorf gefundenen anodischen Auflösung von Chrom in KJ-Lösung zu sechswertigem $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in Widerspruch stände. Dieses Zitat ist jedoch

Die Gleichartigkeit im Verhalten aller passivierbaren Metalle, der stets aktivierende Einfluss von Halogensalzen und Säuren haben mich des weiteren zu der Hypothese geführt, dass die Oxydation der Metalle über eine Zwischenreaktion verläuft, nämlich die Verbrennung des primär abgeschiedenen Wasserstoffs, nach dem bekannten Schema, z. B. für ein zweiwertiges Metall:

$$Me + 2 H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2$$
$$2 H_2 + O_2 = H_2 O.$$

Der erste Vorgang geht stets rasch, der zweite dagegen im allgemeinen langsam vor sich. Die Geschwindigkeit der Metallauflösung ist also bedingt durch die der Wasserstoffverbrennung; ob diese auf dem Umwege über das Wasserstoffsuperoxyd verlaufen muss, oder ob dieses nur ein unter gewissen Umständen auftretendes Nebenprodukt ist, bleibe dahingestellt. Demnach dürften nur solche Metalle passiv erscheinen, die eine geringe katalytische Wirksamkeit für die Knallgasvereinigung besitzen.

Diesen Schluss habe ich in meiner ersten Abhandlung an den in der Literatur vorliegenden, nicht sehr zahlreichen Versuchen über die katalytische Kraft der verschiedenen Metalle bestätigt gefunden; ich habe dann später gezeigt[1]), dass die Geschwindigkeit der anodischen Auflösung von Wasserstoff, den man ja elektrochemisch als Metall bezeichnen kann, an Platinelektroden mit der katalytischen Wirksamkeit der Elektroden für die Knallgasvereinigung parallel geht, und ich habe den Wasserstoff, und nicht das Platin, als passiv bezeichnet, weil seine Oxydation ebenso wie die z. B. des *Fe* durch anodische Polarisation der Elektrode verzögert wird. Zur weiteren Prüfung der Theorie erwies es sich nunmehr als notwendig, einen systematischen Vergleich der verschiedenen Metalle und ihres Einflusses auf die Wasserstoffverbrennung durchzuführen. Das Ergebnis dieser Untersuchung soll im folgenden mitgeteilt werden.

Die experimentelle Methode musste den Bedingungen nachgebildet werden, bei welchen die Metalle passiv sind, d. h. ich musste die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen H_2 und O_2 bei Zimmertemperatur in wässeriger Lösung bestimmen. Hierzu schlug ich den folgenden Weg ein: ich mass den Reststrom, der in sauerstoffhaltiger Lösung an Kathoden der verschiedenen Metalle auftritt. Solange die angelegte Spannung unter derjenigen bleibt, die zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff erforderlich ist, ist die Stromstärke nach der von Helmholtz qualitativ[1]) und von Nernst quantitativ[2]) entwickelten Theorie der Konvektionsströme bedingt durch die Geschwindigkeit, mit der der zur Kathode geführte Wasserstoff durch den Sauerstoff der Lösung depolarisiert, d. h. verbrannt wird. Bedingung hierfür ist, dass die Kathode klein gegen die Anode ist und letztere während der ganzen Versuchsreihe auf einem konstanten Potential gehalten wird.

Die Versuchsanordnung war die von Merriam[3]) und später von mir benutzte. Als Elektrolysiergefäss diente ein grosses offenes Becherglas, welches mit etwa $^3/_4$ Liter 1 äq.-normaler Na_2CO_3-Lösung gefüllt war. Die Kathoden bestanden aus kleinen Drahtenden von etwa 10 qmm Oberfläche, welche in einem rechtwinklig umgebogenen Glasrohr befestigt waren und um die vertikale Achse desselben mittels eines Elektromotors rotiert wurden. Die schwer schmelzenden Metalle *Pt*, *Ag*, *Cu*, *Fe*, *Ni* wurden in das Glasrohr mit Schmelzglas eingeschmolzen, *Pb*, *Sn*, *Zn* mit Paraffin befestigt. An Stelle von *Sn*- und *Zn*-Drähten kam verzinnter und verzinkter Eisendraht zur Verwendung. Metallisches Chrom lässt sich nicht zu Draht ausziehen. Als Chromkathode diente daher ein Stück Metall, welches bis auf eine etwa 10 mm grosse ebene Oberfläche vollständig mit Paraffin überzogen wurde. In diesem Falle wurde die Lösung nicht mit der Kathode, sondern mit einem Glasrührer gerührt. Die Anode bestand stets aus einem grossen *Pt*-Blech, welches durch einen Hilfsstrom von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Amp. auf ein konstantes Potential polarisiert wurde. Als Kathode dieses Hilfsstromes diente *Hg*, das mit *HgO* bedeckt war und sich ebenfalls in 1 Aequivalent normaler Sodalösung befand. Der Kathodenraum war mit dem Becherglas durch einen Heber verbunden. Ausserdem tauchte an der Anode noch ein zweites Heberrohr ein, welches zu einer ebensolchen *Hg*-Elektrode führte, die es gestattete, die Konstanz des Anodenpotentials von Zeit zu Zeit mittels des Kompensationsverfahrens zu prüfen.

Diese stets stromlos gehaltene *Hg*-Elektrode besass gegen die Wasserstoffelektrode in derselben 1 äq.-normalen Sodalösung ein Potential von $-0{,}92$ Volt, gegen die durch den Hilfsstrom polarisierte Anode meist ein Potential von $+0{,}74$ Volt. Mithin betrug das Potential der Anode ε_A gegen die Wasserstoffelektrode in diesem Falle $-1{,}66$ Volt. Ist die mit dem Voltmeter gemessene angelegte Spannung zwischen der rotierenden Kathode und der

irrtümlich, denn Hittorf hat gerade gefunden, dass Chrom in *KJ* nicht in Lösung geht, während es sich in *KCl*- und *KBr*-Lösung zur sechswertigen Verbindung auflöst; Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 731.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 641.

1) Wied. Ann. **11**. 755 (1880).

2) L. Salomon, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 55.

3) Nernst und Merriam, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235.

Anode gleich ε, so ist das Potential der Kathode gegen die Wasserstoffelektrode $\varepsilon_K = \varepsilon - \varepsilon_A$. In den folgenden Tabellen und Kurven wird die Stromstärke stets als Funktion dieser Kathodenspannung ε_K angegeben werden.

Zur Messung der Stromstärke benutzte ich bei Intensitäten, die grösser als $1 \cdot 10^{-5}$ Amp. waren, ein Millivoltmeter mit einem inneren Widerstand von 103 Ohm; bei kleineren Stromstärken wurde die Spannungsdifferenz an den Enden eines in den Stromkreis eingeschalteten Widerstandes von 1000 Ohm mit dem Kompensationsverfahren und einem empfindlichen D'Arsonvalschen Spulengalvanometer als Nullinstrument bestimmt und dann die Stromstärke $J = \frac{E}{1000}$ berechnet.

Ueber den Verlauf der Stromspannungskurve (ε_K = Abscisse, J = Ordinate) ist folgendes theoretisch vorauszusagen[1]). Nimmt man an, dass die Depolarisation des Wasserstoffes an der Kathodenoberfläche erfolgt, so muss ihre Geschwindigkeit proportional dem Produkte aus dem Quadrate der Wasserstoffkonzentration und der Konzentration des Sauerstoffes sein. In dem Proportionalitätsfaktor ist die katalytische Wirksamkeit des Kathodenmetalles enthalten. Solange die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Lösung gelösten O_2 gross gegen die Reaktionsgeschwindigkeit ist, bleibt die Konzentration des Sauerstoffs an der Elektrode praktisch konstant, und die Stromstärke steigt mit dem Quadrate der H_2-Konzentration, d. h. nach einem Exponentialgesetz mit wachsender Spannung, (da diese dem Logarithmus des Partialdruckes des abgeschiedenen H_2 proportional ist). Da mit steigender Spannung die Reaktionsgeschwindigkeit rasch grösser wird, so wird infolge der trägen Diffusion die tatsächlich beobachtete Kurve hinter der nach dem Exponentialgesetz zu erwartenden zurückbleiben und schliesslich horizontal verlaufen, wenn nämlich die Diffusion wesentlich langsamer vor sich geht, als die Depolarisationsgeschwindigkeit. In diesem Gebiete wird dann die Stromstärke unabhängig von der Spannung und ungefähr proportional einer Exponentialfunktion der Rührgeschwindigkeit mit gebrochenem Exponenten (siehe Nernst und Merriam, l. c.). Erst bei der Spannung, bei welcher sich gasförmiger Wasserstoff abscheiden kann, wird die Stromstärke aus dem horizontalen Gebiete heraus ansteigen. Jede Reststromkurve muss also, worauf Weigert kürzlich klar hingewiesen hat[2]), ein stufenförmiges Aussehen und ein Gebiet des starken Ansteigens besitzen, dessen Lage im vorliegenden Falle von der katalytischen Kraft des Kathodenmetalles abhängt[1]). Ist diese sehr gering, so wird der horizontale Ast überhaupt nicht erreicht, sondern der Zersetzungspunkt fällt in den ansteigenden Ast und entzieht sich dadurch der scharfen Beobachtung.

Die folgende Tabelle 1 enthält eine Uebersicht über eine Anzahl vergleichbarer Versuchsreihen. Die Stromstärken sind in 10^{-5} Amp. angegeben, die Rührgeschwindigkeit betrug stets etwa 400 Umdrehungen in der Minute. Die Ablesungen der Stromstärke wurden je $^1/_2$ Minute nach Einschaltung der Spannung vorgenommen und diese kontinuierlich gesteigert. Bei den meisten Metallen war die Stromstärke nach dieser Zeit mehrere Minuten lang konstant, bei einigen wenigen zeigte sich noch eine langsame Aenderung, auf die später noch eingegangen wird. Fig. 230 gibt die graphische Darstellung einiger charakteristischer Zahlenreihen aus der Tabelle 1.

Fig. 230.

Tabelle 1.

ε_K in Volt	*Ag*	*Pt*	*Cu*	*Pb*	*Zn*	*Ni*	*Fe*	*Sn*	*Cr*
— 0,75	2,5								
— 0,65	6,7	2,0				0,06			
— 0,55	13,1	8,2	1,2	0,4		0,22	0,12		
— 0,45	16,4	13,5	2,0	1,1		0,50		0,25	0,14
— 0,35	17,8	17,2	4,5	2,3	1,7	1,35	0,53	0,6	0,32
— 0,25	18,2	19,2	8,8	4,4	2,4	2,1	1,3	1,2	0,65
— 0,15			13,0	6,8	3,8	3,0	2,7	2,1	0,9
— 0,05		19,5	16,2	9,2	5,2	4,2		3,4	1,15
+ 0,05	18,5	20,0	17,8	11,5	6,7	5,5	7,2	5,0	1,4
+ 0,15			20,1	14,4	8,5		9,8	6,9	1,6
+ 0,25	18,2			16,8	10,4			8,9	
+ 0,35	18,2			19,5					

1) Salomon, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 55.
2) Z. f. Elektroch. **12**, 377.

1) Dieses schon von Salomon (l. c.) vorausberechnete Ansteigen der Reststromkurve ist manchmal irrtümlich als Zersetzungspunkt angesprochen und zu einer unberechtigten Polemik gegen das Vorhandensein von Zersetzungspunkten überhaupt benutzt worden

Bei verschiedenen Versuchsreihen waren die absoluten Zahlenwerte auch bei Innehaltung möglichst gleicher Bedingungen nicht völlig identisch, vielmehr ergaben sich häufig nicht unerhebliche Differenzen (bis etwa 20 %). Doch war trotz dieser Unsicherheit in allen ausgeführten, sehr zahlreichen Versuchen der Verlauf jeder Kurve für ein und dasselbe Metall völlig der gleiche, so dass die Unterschiede der einzelnen Metalle, die von der Tabelle 1 angezeigt werden, als sichergestellt zu betrachten sind.

Nur bei *Ag* und *Pt* wird der horizontale Ast erreicht; am *Cu* und *Pb* treten, wenigstens bei höheren Spannungen, also stärkeren Wasserstoffbeladungen, die maximalen Stromstärken auf, welche sich aus der Diffusion des gelösten Sauerstoffes berechnen lassen, bei den anderen Metallen bleiben jedoch stets die Stromstärken hinter den maximal möglichen weit zurück. Die katalytische Kraft der Metalle für die Wasserstoffverbrennung nimmt also in der Reihenfolge *Ag*, *Pt*, *Cu*, *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Sn*, *Fe*, *Cr* ab.

Die Passivierbarkeit der Metalle nimmt in derselben Reihenfolge zu. Passives *Ag* ist wohl kaum beobachtet worden. Das *Pt* kann mit den übrigen Metallen nicht verglichen werden, weil seine Elektroaffinität im Vergleich mit diesen zu gering ist. Bei *Cu*, *Pb*, *Zn* und *Sn* sind schon vereinzelte Fälle von Passivität bekannt, und die drei Metalle *Fe*, *Ni*, *Cr* sind die typischen Beispiele der Passivität. Das *Sn* ist das ihnen am nächsten stehende Metall. Wie schon Dumas gefunden hat, wird es in konzentrierter HNO_3 passiv. Auch sonst scheint sein Verhalten dem *Fe* und *Ni* zu gleichen; denn in $NaOH$-Lösung wird es, wie ich feststellen konnte, anodisch nicht aufgelöst, sondern zeigt das Potential einer unangreifbaren Anode, an der Sauerstoff entwickelt wird, obwohl das zu erwartende stabile Oxyd im Elektrolyten löslich ist. Dass das *Sn* die Wasserstoffverbrennung weniger beschleunigt als das *Pb*, habe ich nach dem Unterschiede beider Metalle gegen die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs bereits früher vermutet[1]).

Bei allen Metallen, bei denen nach der obigen Tabelle die Reststromkurve bei der benutzten Rührgeschwindigkeit von 400 Umdrehungen pro Minute der horizontale Ast nicht erreicht ist, ist also die Depolarisationsgeschwindigkeit des Wasserstoffes nicht gross gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Sauerstoffes zur Elektrode hin. Dies wird auch durch den Einfluss der Rührgeschwindigkeit, also durch eine Veränderung der Dicke der Diffusionsschicht, bestätigt. Beim *Ag* wächst die maximale Stromstärke mit der 0,53. Potenz der Rührgeschwindigkeit, wie folgende Tabelle zeigt.

R	i gef.	i ber. $= KR^{0,53}$
200	$11{,}7 \cdot 10^{-5}$	
460	$18{,}2 \cdot 10^{-5}$	$18{,}25 \cdot 10^{-5}$
825	$25{,}0 \cdot 10^{-5}$	$24{,}7 \cdot 10^{-5}$

Bei den anderen Metallen ist ihr Einfluss um so geringer, je negativer das Potential und je kleiner daher nach dem Massenwirkungsgesetze die Depolarisationsgeschwindigkeit ist. Dies wird z. B. durch folgende Versuchsreihen erläutert.

Tabelle 2.

ε_K in Volt	*Cu*		*Fe*	
	$R = 140$	$R = 550$	$R = 200$	$R = 400$
— 0,55	2,0	2,0	0,12	0,12
— 0,45	3,5	3,4	0,32	0,30
— 0,25	9,4	11,6		1,3
— 0,15	11,0	18,0	2,5	2,7
— 0,05	12,0	22,0	5,1	5,5
+ 0,00	12,0	23,8		
+ 0,05			6,1	7,2

Beim Chrom als dem katalytisch unwirksamsten Metall ist die Rührgeschwindigkeit fast einflusslos.

Je weniger die Lösung gerührt wird, um so langsamer erfolgt die Diffusion, um so eher wird daher die Möglichkeit bestehen, dass auch bei den schlechter katalysierenden Metallen der horizontale Ast erreicht wird. Tatsächlich ist dies auch beim *Cu* bei einer $R \cdot G = 120$ von — 0,15 Volt an der Fall, bei den übrigen schlechter katalysierenden Metallen jedoch erst, wenn die Lösung gar nicht gerührt wird und die Diffusion sehr langsam verläuft. Dann beträgt an sämtlichen Kathoden mit Ausnahme des *Cr* die Reststromstärke, unabhängig von der Spannung und der Natur der Elektrode etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Amp. und beginnt erst am Zersetzungspunkte, der je nach der Ueberspannung mehr oder weniger über dem Nullpotential liegt, stärker anzusteigen. Will man den Zersetzungspunkt und die Ueberspannung bestimmen, so muss man daher in einer nicht gerührten Lösung arbeiten, um den Reststrom möglichst klein zu halten.

Die bisher mitgeteilten Versuche bestätigen, dass zwischen der Passivierbarkeit eines Metalles und seiner katalytischen Wirksamkeit auf die Wasserstoff-Sauerstoffvereinigung der oben geforderte Zusammenhang besteht. Zur weiteren Prüfung der Theorie ist nun aber noch nötig, zu beweisen, dass jedes Metall, je nach seinem aktiven oder passiven Zustande, eine verschieden

(z. B. Gockel, Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 607 [1900]). Auch der sogen. I. Zersetzungspunkt des Wassers dürfte durch das Ansteigen der Reststromkurve erklärt werden können.

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 22, 205.

katalytische Wirkung auszuüben vermag. Nach neueren Versuchen von W. A. Bone und R. V. Wheeler[1]) erhöht eine Vorbehandlung der katalytischen Oberfläche mit Wasserstoff die Geschwindigkeit der H_2-Verbrennung. Eine Beladung mit H_2 entspricht einer kathodischen Polarisation, also dem aktiven Zustande. Umgekehrt müsste anodische Beladung mit Sauerstoff, bezw. Passivierung die Katalyse „vergiften“. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wird durch die folgenden Versuchsreihen, die als Beispiele dienen mögen, bewiesen. Die erste Spalte gibt die Reststromkurve bei aufsteigendem Potential nach vorheriger anodischer Polarisation, die zweite bei sinkendem Potential nach vorhergehender kathodischer Polarisation; die mittlere Reihe wurde mit frisch geschmirgelter Oberfläche bei steigendem Potential vorgenommen.

Tabelle 3. (Fig. 231.)

ε_K in Volt	$Cu \cdot R = 550$		$Ni \cdot R = 400$		
	Vorher Anode	Vorher Kathode	Vorher Anode, also passiv	Abgeschmirgelt	Vorher Kathode, also aktiv
—0,35	↓ 2,0	↑ 4,3	↓ 0,22	0,45	1,5
—0,45	3,4	10,6	0,50	1,2	↑ 4,2
—0,35	7,8	15,6	1,35	1,8	5,9
—0,25	11,6	18,2	2,1	2,55	7,9
—0,15	18,0	22,0	3,0	5,25	9,0
—0,05	22,0	24,6	4,2	8,2	12,7
0	23,8				

Bei beiden in der Tabelle angeführten Metallen erhöht also die Vorbehandlung der Elektrode mit H_2 die Stromstärke und daher auch die Depolarisationsgeschwindigkeit, und zwar sind die prozentischen Unterschiede beim *Ni* viel grösser als beim *Cu*. Die mechanische Erneuerung der Oberfläche, die ja ebenfalls als Aktivierungsmittel wirkt, übt wie bei *Ni*, auch beim *Fe*, einen beschleunigenden Einfluss aus. Aehnlich wie *Cu* verhalten sich die Metalle *Pb*, *Zn* und *Cr*. Bei *Ag* und *Pt* ist die Vorpolarisation ziemlich einflusslos, während das *Fe* ebenso wie das *Ni* äusserst empfindlich gegen die Vorbehandlung mit Sauerstoff, bezw. Wasserstoff, wie auch gegen eine mechanische Erneuerung seiner Oberfläche durch Abschmirgeln ist. Bei den leicht zu passivierenden Metallen wurde beobachtet, dass die Stromstärke bei konstanter Spannung langsam stieg, wenn man von der anodischen zur kathodischen Polarisation überging, im entgegengesetzten Falle dagegen abnahm. Offenbar stellt sich der dem Potential entsprechende Wasserstoffpartialdruck im Metall nur langsam ein.

Die nunmehr experimentell festgestellte Abhängigkeit der H_2-Katalyse von der Gasbeladung des Metalles[1]) erklärt sich ohne weiteres durch die Annahme, dass die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in der festen Metallphase vor sich geht und die Gesetze der Reaktionskinetik ihre Gültigkeit behalten. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit für jedes Metall proportional dem Quadrate der Wasserstoff- und der ersten Potenz der Sauerstoffkonzentration im Metall. Eine Vermehrung der ersteren muss also eine weit grössere Beschleunigung hervorrufen als die der letzteren. Macht man nun des weiteren die an anderer Stelle experimentell gestützte Annahme[2]), dass mit Sauerstoff gesättigtes Metall nur eine geringe Löslichkeit für gasförmigen Wasserstoff besitzt, und dessen Konzentration also in der anodisch polarisierten Elektrode nicht gross werden kann, so wird auch der „vergiftende“ Einfluss der Sauerstoffbeladung auf die Knallgasvereinigung begreiflich. Ihre Wirkung besteht nicht in einer Veränderung der Proportionalitätskonstante *k*, sondern lediglich in der Verminderung der aktiven Massen.

Fig. 231.

Alle diese Versuche und Ueberlegungen stehen im Einklange mit der eingangs ausgeführten Hypothese, dass die Passivität der Metalle auf der Langsamkeit der intermediären Wasserstoff-Verbrennung beruht. Hierdurch glaube ich diese rätselhaften Vorgänge in einfache Beziehung zu dem so gut bekannten Massenwirkungsgesetze und den Gleichungen der Reaktionskinetik gebracht zu haben.

1) Proc. Roy. Soc. **77**, Serie A, 146; Chem. Centralblatt **I**, 898 (1906).

1) Unter „Gasbeladung“ verstehe ich nicht etwa eine Umhüllung des Metalles mit Gas, sondern bitte, diesen Ausdruck in seinem weitesten Sinne aufzufassen; ob das System Metall + Sauerstoff, bezw. Metall + Wasserstoff, eine feste Lösung darstellt oder stets eine Verbindung nach stöchiometrischen Verhältnissen, darüber können wir noch nichts Bindendes aussagen.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 661.

Herr Professor Dutoit-Lausanne:

ÜBER MOLEKULARE LEITFÄHIGKEIT, BETRAG UND GESETZE DER DISSOCIATION ORGANISCHER UND UNORGANISCHER LÖSUNGSMITTEL.

Hochverehrte Gesellschaft! Vor drei bis vier Jahren habe ich mit einigen Mitarbeitern ein rationelles Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Salzen in organischen und anorganischen Lösungsmitteln begonnen. Diese Bestimmungen bieten keine Schwierigkeiten in konzentrierten Lösungen, wohl aber, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, z. B. 1 Gramm-Molekül in 10000 bis 100000 Liter.

Eine grosse Anzahl von Fehlerquellen, welche leicht übersehen werden, fälschen oft die Resultate. Diejenigen, welche durch platinierte Elektroden, chemische Reaktionen oder Katalyse entstehen, verursacht durch Spuren von Verunreinigungen des Lösungsmittels, habe ich anderswo berichtet; andere Ursachen von Fehlern sind vielleicht weniger bekannt.

Das Licht wirkt ein auf die meisten Lösungen von Jodiden, Bromiden und Chloriden und verursacht umkehrbare photochemische Reaktionen, welche sehr schnell verlaufen können. Diesen Einfluss des Lichtes habe ich gemeinsam mit Herrn Professor Nicollier studiert. Die Leitfähigkeit der Halogensalze in Methyläthylketon z. B. nimmt ab, wenn die Lösung dem Licht ausgesetzt ist, nimmt aber den ursprünglichen Wert wieder an, sobald man sie in die Dunkelheit bringt. Die erste — photochemische — Reaktion verläuft schnell und mit einer konstanten Geschwindigkeit, wenn die Lösungen sich nicht färben. Die zweite — chemische Reaktion — verläuft sehr langsam und die Geschwindigkeit folgt dem Gesetze der chemischen Reaktionen.

Die durch das Licht bewirkte Abnahme der Leitfähigkeit geht nur bis zu einem gewissen Grenzwert, welcher von der Lichtart abhängt.

Beispiel: Eine Lösung von NaJ in Methyläthylketon, 622 n., in der Dunkelheit hergestellt, besitzt eine molekulare Leitfähigkeit bei 20° von $\mu = 84{,}9$. Nach zweistündiger Belichtung durch einen Auerbrenner — 20 cm dem Leitfähigkeitsgefäss entfernt — ist $\mu = 79{,}1$; nach 5 Stunden $\mu = 79{,}2$. Die Grenze ist hier erreicht. Die gleiche Lösung, dem Tageslicht ausgesetzt, gibt einen Grenzwert von $\mu = 57{,}8$.

Nach dreiwöchentlichem Stehen in der Dunkelheit hatte die Lösung wieder ihren ursprünglichen Wert von $\mu = 84{,}9$ erreicht.

Das Licht scheint bei ein und demselben Lösungsmittel und Elektrolyt, aber bei verschiedenen Konzentrationen, eine konstante Menge γ des Salzes umzuwandeln, unabhängig von der Konzentration. Die Aenderung der Leitfähigkeit, welche ungefähr $(c - \gamma)$ proportional ist, muss um so grösser sein, je kleiner die Konzentration c der Lösung ist.

Beispiel.

Normalgehalt der Lösung	μ (in Dunkelheit)	μ (Grenzwerte am Tageslicht)
$^1/_{20}$	37,1	36,5
$^1/_{63}$	52,6	50,0
$^1/_{216}$	71,0	64,6
$^1/_{622}$	84,9	57,8

Bei den photochemischen Reaktionen, welche mein Mitarbeiter, Herr Professor Nicollier, besonders studierte, möchte ich nicht länger verweilen, sondern nur die Tatsache hervorheben, dass es für eine grosse Zahl von Lösungsmitteln notwendig ist, um gute Resultate zu erhalten, im Dunkeln die Leitfähigkeit zu bestimmen; wenn man das nicht tut, so erhält man zu kleine Werte, und die Leitfähigkeit als Funktion der Verdünnung geht durch ein Maximum.

Eine andere Ursache von Fehlern beruht auf der Vergrösserung der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels selbst, infolge verschiedener Faktoren und auch unter dem Einfluss des Lichtes.

Um diese Fehlerquellen zu eliminieren, ist es oft nötig, komplizierte Apparate zu konstruieren.

In einer vor kurzem mit Herrn cand. Gyr unternommenen Arbeit über die Leitfähigkeit in flüssiger schwefliger Säure mussten wir z. B. in einer Stickstoffatmosphäre arbeiten, um jede Oxydation zu vermeiden; ebenso waren wir gezwungen, die Feuchtigkeit zu meiden und in der Dunkelheit zu arbeiten (der Apparat, der diese Bedingungen erfüllte und welcher sehr gute Resultate gab, wird anderswo beschrieben werden). Wir hatten eine schweflige Säure von einer spezifischen Leitfähigkeit von $0{,}6 \times 10^{-7}$, die nur langsam mit der Zeit zunahm, und zwar ungefähr um 3×10^{-10} Einheiten pro Minute. Dies gestattete uns, sehr exakte Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen zu machen, enthaltend weniger als 1 mg Salz pro Liter.

An jedem Salz wurden mehrere Reihen von Bestimmungen angeführt, welche bis zu den grössten Verdünnungen von 1 Gramm-Molekül in 200000 Liter SO_2 bis auf 1 bis $1^1/_2$ % übereinstimmten.

Bei diesen Verdünnungen gaben uns alle binären Salze, die wir untersucht haben, absolut konstante Grenzleitfähigkeiten. Diese Konstanz der molekularen Leitfähigkeit in sehr verdünnten Lösungen, die für die Theorie von so grosser Bedeutung ist, findet sich bei allen organischen

Leitfähigkeiten von *NaJ* in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Temp. in Grad	Verdünnungen in Mol pro Liter									Höchste erreichte Verdünnung	Beobachter
		500	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	∞		
Aceton	18	121,0	130,6	139,8	148,8	152,4	155,0	155,5	155,5	**155,5**	125 000	Dutoit und Levier
Methyläthylketon .	25	89,0	100,5	110,7	120,8	125,0	127,8	129,0	129,5	**129,5**	110 000	Nicollier
Acetophenon . .	25	25,7	28,0	29,9	32,0	33,0	33,6	34,0	—	**34,5**	47 000	Nicollier
Methylalkohol . .	18	82,3	84,6	86,4	88,0	88,9	89,0	—	—	**89,0**	35 000	Rappeport
Aethylalkohol . .	18	33,5	35,2	36,5	38,0	38,5	—	—	—	**38,8**	12 000	Rappeport
Propylalkohol . .	18	14,7	16,2	17,6	18,7	19,0	—	—	—	**19,0**	17 000	Ottiker
Isobutylalkohol .	25	7,18	8,45	9,68	11,15	11,99	12,41	—	—	**12,65**	35 000	Gagnaux
Acetonitril . . .	18	132,5	136,5	140,0	144,5	148	—	—	—	**(152)**	40 000	Ottiker
Benzonitril . . .	25	37,0	40,0	42,0	43,7	44,8	45,3	45,8	—	**47,0**	50 000	Nicollier
Pyridin	18	37,7	42,3	47,1	52,2	54,8	56,0	57,2	—	**58,0**	125 000	Ottiker
Schweflige Säure[1]	−15	93,8	112,5	133,0	158,5	173,5	186,5	196,0	199,0	**202,0**	300 000	Gyr

1) *KJ*.

Lösungsmitteln wieder, die ich untersucht habe mit den Herren **Levier**, **Ottiker**, **Rappeport**, **Nicollier** und **Gagnaux**. Um den Zahlenwert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu ermitteln, arbeiteten wir nach zwei Methoden. Einmal wurden dem reinen Lösungsmittel einige Centigramm einer titrierten Lösung des zu untersuchenden Salzes in demselben Lösungsmittel zugesetzt. Man erhält so einen Wert von μ für eine sehr verdünnte Lösung. Durch mehrfache Wiederholung der Messung eliminiert man die Irrtümer beim Titrieren, und das Mittel der erhaltenen Werte gibt den Wert für μ_∞.

Folgende Tabelle enthält fünf beliebig herausgegriffene, voneinander unabhängige Bestimmungen über die Grenzleitfähigkeit von *KJ* in Pyridin und sechs Bestimmungen von *NaCNS* in Propylalkohol; man sieht daraus, dass der Einfluss der experimentellen Irrtümer nur klein ist.

KJ in Pyridin bei 18° (Ottiker)		*NaCNS* in Propylalkohol bei 18° (Ottiker)	
v	μ	v	μ
32 740	57,2	28 450	19,23
57 230	56,9	12 100	18,76
180 500	(55,8)	5 978	18,75
61 400	57,6	18 190	19,24
34 160	57,2	6 235	18,96
Mittel	57,2	3 948	18,80
		Mittel	18,95

Wenn man also einmal μ_∞ kennt, so stellt man eine konzentrierte Lösung des Elektrolyten her und bestimmt die Leitfähigkeit nach der gewöhnlichen Methode, indem man die Lösung successiver verdünnt. Wenn man den Versuch richtig macht, so gelangt man zu demselben Wert von μ_∞, wie nach der ersten Methode.

Ich stelle in oben stehender Tabelle die Leitfähigkeiten desselben Salzes (*NaJ*) in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen.

Wegen des Mangels an Zeit möchte ich die Resultate für andere Salze (*KJ*, *LiBr*, *LiJ*, *NaCNS* u. s. w.) nicht hier mitteilen; man findet sie in verschiedenen von mir veröffentlichten Arbeiten. Aus den nunmehr experimentell ermittelten Werten der Endleitfähigkeiten lassen sich die folgenden theoretischen Beziehungen bestätigen. Ich bedauere, dass die Zeit mir nicht erlaubt, auf die Einzelheiten einzugehen.

1. Das **Kohlrausch**sche Gesetz hat sich als gültig gezeigt sowohl in Alkoholen, Ketonen, Nitriden, Pyriden, als in SO_2.

Ich stelle eine Tabelle der Grenzwerte der Leitfähigkeit in Aceton bei 18° als Beispiel zusammen:

	Li	*Na*	*K*	NH_4
Br	155	158	155,5	157,5
J	157	155,5	157,5	157,5
CNS	—	169	170	171

2. Die Dissociation der binären Elektrolyte in gleichen Lösungsmitteln und bei gleicher Temperatur ist eine additive Eigenschaft. Für dieselbe Säure sind Salze von *K* stärker dissociiert als *Na*-Salze, diese stärker als *Li*-Salze u. s. w. Die Reihenfolge ist *Rb*, *K*, *Na*, *Li*, NH_4.

Für dasselbe Metall sind Jodide stärker dissociiert als Rhodanate, diese stärker als Bromide. Die Reihenfolge ist *J*, *CNS*, *Br*, *Cl*. Dies Gesetz ist an Aceton ermittelt worden.

Für die anderen Lösungsmittel sind unsere Bestimmungen nicht so zahlreich, ich habe aber bis jetzt ganz wenige Ausnahmen gefunden.

3. Die Dissociation ternärer Elektrolyte ist verwickelter. Meist bilden sich in konzentrierter Lösung Komplexe, während in sehr verdünnter Lösung dasselbe Gesetz zu gelten scheint, welches die Verhältnisse binärer Elektrolyte beherrscht.

Folgendes sind z. B. die Leitfähigkeiten von Nitraten in Aceton bei 18° und der Verdünnung $v = 10000$. (**Benz**[1]).)

1) Dissertation, Lausanne 1905.

Mg	90,
Ca	75,
Zn	52,
Cd	6,
Ni	42,
Mn	15,
Cu	10,
Hg	3.

4. Die Aenderung der Dissociation mit der Verdünnung wechselt sehr von Elektrolyt zu Elektrolyt, die Kurve lässt sich durch keine der Formeln ausdrücken, die bisher aufgestellt worden sind. Indessen ist bemerkenswert, dass die Verdünnungsformel von Ostwald oft von einer gewissen Verdünnung ab anwendbar ist. Dies gilt allgemein bei Lösungen in den Ketonen, Pyriden, SO_2 von $v = 1000$ ab.

5. Was die Beziehung zwischen dem Dissociationsvermögen eines Ionisierungsmittels und seiner Dielektrizitätskonstanten, sowie zwischen Ionenwanderung und Viskosität (oder nach Walden Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit) anlangt, so behalte ich mir vor, meine Beobachtungen zu veröffentlichen, sobald meine in Untersuchung befindlichen Arbeiten beendet sein werden. Immerhin muss ich sagen, dass ich die Hypothese über eine Beziehung zwischen Polymerisation des Lösungsmittels und seinem Dissociationsvermögen, welche ich vor zehn Jahren mit Fräulein Aston und H. Friderich veröffentlichte, aufgegeben habe. Diese Hypothese, welche mir dazu diente, für die ersten Untersuchungen eine Richtschnur zu geben, ist momentan wertlos, da bis jetzt durch gar keine Methode der Associationsfaktor der Flüssigkeit bestimmt werden kann.

Zusammenfassung: Ich konnte die Leitfähigkeiten von Salzen in zwölf organischen und anorganischen Lösungsmitteln bis zu den Verdünnungen von $^1/_{50000}$ molar bis $^1/_{200000}$ molar bestimmen. Ich bin in allen Fällen durch unmittelbare Beobachtung, nicht durch Extrapolation, zu einem Grenzwerte des Leitvermögens gelangt.

Die Dissociationstheorie, welche bisher an diesen Lösungsmitteln nicht genau bestätigt werden konnte, da man in konzentrierten Lösungen arbeitete, in denen wahrscheinlich Komplexe und Verbindungen der Ionen mit dem Lösungsmittel auftreten, ist mit den Tatsachen im vollen Einklange, sobald man mit **sehr verdünnten** Lösungen arbeitet.

Herr Dr. J. Timmermans:

DER KRITISCHE LÖSUNGSPUNKT VON TERNÄREN GEMENGEN.

Der Parallelismus zwischen dem kritischen Verdampfungspunkt einer flüssigen Phase und dem kritischen Lösungspunkt von zwei Flüssigkeiten ist schon lange bekannt. Nun wurden in den letzten Jahren unsere Kenntnisse über den kritischen Verdampfungspunkt von Lösungen und Mischungen zweier Flüssigkeiten durch verschiedene Forscher bedeutend erweitert. Es war nun meine Absicht, zu untersuchen, wie weit dieser Parallelismus geht, wenn man zum Vergleich den kritischen Lösungspunkt von ternären Gemengen mit heranzieht.

I. Wir gehen von Flüssigkeitspaaren aus, welche eine obere kritische Lösungstemperatur haben. Was geschieht, wenn man in eine Mischung von Phenol und Wasser einen dritten Körper bringt? Da habe ich nun gefunden, dass, wenn die dritte Komponente nur in einer der zwei Flüssigkeiten löslich ist, die kritische Temperatur erhöht wird. Die Erhöhung ist ungefähr proportional der Konzentration des dritten Körpers, so dass man eine molekulare Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur durch die Formel:

$$E = \frac{T}{G}$$

berechnen kann. E bedeutet darin die molekulare Erhöhung, T die gefundene Temperaturerhöhung für eine Lösung von G Molen des dritten Körpers in 100 g derjenigen Flüssigkeit, in welcher er löslich ist, und welche ich im folgenden als aktives Lösungsmittel bezeichne. Bringt man z. B. folgende Körper in ein Gemenge von Phenol und Wasser, so lösen sie sich alle nur im Phenol; die bewirkte molekulare Erhöhung ist stets ungefähr die gleiche, wie folgende Tabelle zeigt:

	E
Anthrachinon . . .	591,2,
Naphtalin	592,4,
Japankampfer . . .	679,4,
Benzophenon . . .	735,9,
Benzil	749,3.

Ist die dritte Komponente nur in Wasser löslich, so gilt das gleiche Gesetz, nur nimmt die molekulare Erhöhung einen anderen Zahlenwert an. Ist der dritte Körper auch in der zweiten Flüssigkeit etwas löslich, so tritt nur eine geringere Temperaturerhöhung ein. Ist er endlich in beiden Flüssigkeiten ziemlich löslich, so tritt selbst eine Temperaturerniedrigung ein. Selbst für untere kritische Temperaturen gelten dieselben Gesetze, nur wird durch einseitig lösliche Körper die kritische Temperatur erniedrigt.

Bei allen studierten Flüssigkeiten ist die molekulare Erhöhung sehr gross, wie die folgende Tabelle es zeigt[1]).

Studiertes Flüssigkeitspaar	Aktives Lösungsmittel	Gelöste Körper	Molekulare Erhöhung	van't Hoffsche Konstante
Wasser + Phenol	Wasser	$^1/_2$ KCl	113,7	0,0430
—	Phenol	Benzil	749,3	0,0298
Wasser + Bernsteinsäurenitril	Wasser	Mannit	75,8	0,0327
Wasser + n. Buttersäure	n. Buttersäure	Azobenzol	1047,0	0,0539
Wasser + Triäthylamin	Wasser	Traubenzucker	31,8	0,0215
—	Triäthylamin	$C_{10}H_8$	88,3	0,0390
Nitrobenzol + Hexan	Nitrobenzol	Resorcin	220,8	0,0125

Ich will auch darauf aufmerksam machen, dass die wohlbekannte kritische Trübung als Vorbote der kritischen Temperatur überall auftritt, auch wenn letztere verschoben ist. Diese Gesetze stimmen mit den Versuchsergebnissen von Pfeiffer und Schreinemakers auf diesem Gebiete überein und auch mit den vergleichbaren Versuchen von Centnerszwer über die kritische Verdampfungstemperatur von Lösungen. Ich habe auch versucht, die von van't Hoff für die molekulare Erhöhung der kritischen Verdampfungstemperatur aufgestellte Formel auf meinen Fall anzuwenden; diese Formel lautet:

$$\frac{m \cdot t}{M \cdot T} = \text{Konstante} = 0{,}03.$$

m bedeutet das Molekulargewicht der gelösten Substanz (wenn ich Elektrolyte studiere, nehme ich an, dass sie vollkommen dissociiert sind), *M* ist das Molekulargewicht des aktiven Lösungsmittels (da es in den Mischungen nicht genau bekannt ist, nehme ich willkürlich das Molekulargewicht im Dampfzustande an), *t* bedeutet die Erhöhung der kritischen Temperatur für eine einprozentige Lösung, *T* die kritische Lösungstemperatur der binären Flüssigkeitsmischung.

Die vorstehende Tabelle lehrt uns, dass die Formel von van't Hoff auf meinen Fall auch ungefähr zutrifft, wenn man nur die offenkundigen Fehlerquellen berücksichtigt.

II. Es ist bekannt, dass vollkommen mischbare Flüssigkeiten durch Zusatz eines dritten Körpers entmischt werden können; diese Erscheinung will ich nun auf Grund der eben entwickelten Gesetze untersuchen.

Als Beispiele für gegenseitig lösliche Flüssigkeiten will ich Mischungen der Alkohole mit Wasser anführen (Fig. 232). Amylalkohol und Wasser sind gegenseitig noch wenig löslich; nimmt man nach Rothmund an, dass auch in diesem Falle von begrenzter gegenseitiger Löslichkeit eine obere und eine untere kritische Lösungstemperatur besteht, so müssen diese jedenfalls sehr hoch, resp. sehr tief liegen, d. h. der geschlossene Ring, welcher die Sättigungskurve bildet, müsste sehr weit sein. Der nächste niedere Homologe, nämlich Isobutylalkohol, zeigt bereits eine erreichbare obere kritische Temperatur bei etwa 130°, während die untere kritische

Fig. 232.

Temperatur nur wenige Grade unter dem kryohydratischen Punkte liegen würde, d. h. der Sättigungsring ist enger geworden. Steigt man in der homologen Reihe noch tiefer, so wird der obere kritische Punkt noch weiter sinken, den untere steigen, der Sättigungsring wird somit immer enger werden, bis er endlich auf einen Punkt zusammenschrumpft; oberer und unterer kritischer Punkt sind identisch, d. h. die beiden Flüssigkeiten sind vollkommen mischbar. Steigt man in der homologen Reihe noch tiefer, so ist man zur Annahme gezwungen, dass die obere kritische Temperatur noch tiefer sinkt, der untere kritische Punkt noch weiter steigt, so dass der obere kritische Punkt unterhalb der unteren kritischen Temperatur liegt, d. h. der zusammengeschrumpfte Ring weitet sich wieder aus, nur wechseln die beiden kritischen Punkte ihre Rollen; einen solchen hypothetischen Ring will ich einen negativen Ring nennen. Dieser

1) Experimente. Eine Lösung von 50 Teilen Hexan und 50 Teilen Nitrobenzol hat eine obere kritische Lösungstemperatur bei 19° (mit sehr schöner kritischer Trübung); löst man 2% Resorcin darin, so steigt die kritische Temperatur bis 45°.

Eine Lösung von 36,5% Phenol und 63,5% Wasser hat seine obere kritische Temperatur bei 66°; beim Hinzufügen von 8% Bernsteinsäure fällt die kritische Temperatur bis unter Null und die kritische Trübung folgt ihr.

Fall ist bei der Mischung Propylalkohol + Wasser bereits eingetreten.

Die aufgestellte Theorie liesse sich von verschiedenen Gesichtspunkten verfolgen; hier will ich nur ihre Anwendung auf die Entmischung von Flüssigkeiten studieren. Wenn ich in eine Mischung von Propylalkohol und Wasser eine kleine Menge eines dritten Körpers zusetze, welcher nur in Wasser, nicht in Alkohol löslich ist (z. B. $NaCl$, Zucker u. s. w.), so mag die obere kritische Temperatur α nach oben verschoben werden, und die untere β nach unten; durch Erhöhung der Salzkonzentration werden die zwei kritischen Temperaturen wieder zusammenfallen und dann in Verfolgung der eingeschlagenen Richtung sich wieder voneinander entfernen, d. h. der zu einem Punkt zusammengeschrumpfte negative Ring weitet sich zu einem positiven Ring aus. Es ist die wohlbekannte Aussalzung eingetreten.

Fig. 233.

Auf Grund dieser Hypothese ist es verständlich, dass auch durch organische Körper die Aussalzung bewirkt werden kann — dass das Salz sich erst anstandslos in der Flüssigkeitsmischung löst und nur von einer Anfangskonzentration die Lösung in zwei flüssige Schichten zerfallen lässt — endlich, dass die Sättigungskurve ein geschlossener Ring ist[1]). Auch hier tritt die kritische Trübung bei Anwendung der richtigen Konzentrationsverhältnisse ein; und da diese kritische Trübung als Vorbote des kritischen Punktes schon einige Grade über demselben eintritt, so muss sie auch dann noch bestehen, wenn der Ring bereits negativ geworden ist[1]).

1) Experimente. Eine Lösung von 40% n. Propylalkohol + 60% Wasser + 6,7% KCl zeigt Entmischung von ungefähr 35° (untere kritische Temperatur mit schöner kritischer Trübung) bis 60° (aus den kritischen Verhältnissen, keine kritische Trübung).

Um die Ursache der Mischbarkeit auf diesem Wege zu verstehen, genügt es, mit van der Waals anzunehmen, dass unter einem bestimmten Druck jedes Flüssigkeitspaar mischbar wird und dass für die gewöhnlich als mischbar bezeichneten Flüssigkeiten der zur Mischung nötige Druck unter normalen Verhältnissen schon überschritten ist.

Ich kann hier nicht alle Gründe anführen, welche für diese Ansicht sprechen, aber so viel kann ich behaupten, dass ich kein einziges Experiment kenne, welches ihr widerspricht. Dagegen ist meine Theorie sehr wohl im stande, alle Anomalien zu erklären, welche bei Mischungen von Flüssigkeiten beobachtet wurden.

III. Die Zeit fehlt mir, um im einzelnen zu zeigen, wie weit der Parallelismus zwischen kritischer Lösungs- und kritischer Verdampfungstemperatur geht. Vom Standpunkt der Phasenlehre hat Centnerszwer unlängst gezeigt, wie man diesen Parallelismus am besten veranschaulichen kann. Ich will nur erwähnen, dass ich in meinen Experimenten alle merkwürdigen Eigenschaften des kritischen Punktes von Lösungen beim kritischen Lösungspunkt wieder gefunden habe; z. B. die retrograde Mischung und Entmischung, die retrograde Erstarrung u. s. w.

Worin liegt der Grund von diesem Parallelismus zwischen den zwei kritischen Punkten? Folgendes Experiment beantwortet die Frage (Fig. 233). Bei der Mischung von Aether und Wasser entstehen zwei Schichten; bei Erhöhung der Temperatur wird zunächst ein kritischer Verdampfungspunkt (α) zwischen der ätherischen Schicht und Aetherdampf eintreten; bei weiterer Temperatursteigerung wird die zurückbleibende wässerige Schicht mit dem darüber befindlichen Aetherwasserdampf einen zweiten kritischen Verdampfungspunkt (β) bilden. Dieser zweite kritische Punkt (β) wird nun durch eine kleine Menge CdJ_2, welche in Aether und Wasser gleich gut löslich ist, erniedrigt. Füge ich aber zur ursprünglichen Aether-Wassermischung eine sehr bedeutende Menge CdJ_2, so werden die beiden Flüssigkeiten schon von einer bestimmten Temperatur ab mischbar, eine Erscheinung, welche jeder Chemiker eine kritische Lösungstemperatur (γ) nennen wird. Zwischen diesen zwei verschiedenen Lösungen ist aber der einzige Unterschied der Prozentgehalt von CdJ_2. Die erste enthält wenig Salz und hat eine kritische

1) Eine Lösung von 30% Pyridin + 70% Wasser + 4,5% K_2CO_3 wird bei keiner Temperatur entmischt, gibt aber bei 50° eine sehr schöne kritische Trübung, welche durch Aufwärmen oder Abkühlen verschwindet.

Verdampfungstemperatur, und die zweite, mit vielem Salz, eine kritische Lösungstemperatur. So kann man mit verschiedenen Salzmengen, durch eine ganz kontinuierliche Abstufung, von dem kritischen Verdampfungspunkt ausgehen und zum kritischen Lösungspunkt gelangen, und so versteht man die Vergleichbarkeit der zwei Phänomene: Sie sind eigentlich nicht verschieden, aber nur Stufen derselben Erscheinung.

IV. Ich will nicht schliessen, ohne etwas über die praktische Anwendung der gefundenen Gesetze zu sagen. Sie sind zweierlei Art:

α) Erstens die Methode Crismer für die Prüfung der Reinheit von Flüssigkeiten. Ihr Wesen besteht darin, dass man eine fraktionierte Destillation der Flüssigkeit macht und dann den kritischen Lösungspunkt der einzelnen Portionen mit einer zweiten Flüssigkeit bestimmt; die geprüfte Flüssigkeit ist nur dann vollkommen rein, wenn die gefundenen Temperaturen miteinander genau stimmen. Da der Einfluss von Verunreinigungen sehr gross ist, ist die Methode sehr empfindlich; z. B. wenn man die kritische Lösungstemperatur von wässerigem Alkohol mit Petroleum auf Zehntelgrade bestimmt, so erreicht man eine Genauigkeit, wie sie der Bestimmung des spezifischen Gewichtes auf fünf Dezimalstellen entspricht [1]). Auf Grund meiner Erfahrungen freut es mich, die Aufmerksamkeit der geehrten Versammlung auf diese elegante und vielleicht weniger bekannte Methode lenken zu können.

β) Im Laboratorium und in der Industrie wird die Aussalzung schon lange benutzt, aber die entgegengesetzte Operation, nämlich die Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten durch feste (oder flüssige) Körper wird noch zu wenig gehandhabt. Die einzige Anwendung, welche mir bekannt ist, ist die Darstellung des Lysol, und es würde mich sehr interessieren, etwaige andere Fälle aus der Industrie kennen zu lernen, welche auf diesen Tatsachen beruhen.

Es freut mich, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Professor Rothmund, für seine wertvollen Ratschläge und sein unermüdliches Interesse an meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Prag, Physiko-chemisches Institut der deutschen Universität, 1906.

1) Siehe L. Crismer, Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **18** (1904) und Publ. du Congr. de Chim. et de Pharm. de Liège **1905**.

Diskussion.

Stellvertretender Vorsitzender Professor van't Hoff-Berlin: Ich glaube, wir können sagen „last not least“: Es ist schade, wir haben noch Vorträge, die noch gehalten werden könnten. Aber die Zeit geht nun einmal mit einer Geschwindigkeit, an der sich nichts ändern lässt, sonst möchte man sie festhalten und noch das Schöne hören, was hier geboten wird. Jetzt bleibt nichts übrig, als den Herren, die hier nicht vorgetragen haben, den ganz besonderen Dank zu sagen; sie haben den guten Willen gezeigt. Ich habe versucht, das auch zu tun.

Hiermit schliesse ich!

Schluss 7 Uhr.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 2. August 1906:

12d. F. 17689. Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen in Brei- oder Schlammform mittels der Elektroosmose; Zus. z. Pat. 124509. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15. 6. 03.

12e. C. 13519. Reinigungsmaterial für Gase, insbesondere für Auspuffgase von Explosionsmaschinen. A. Cords, Berlin. 30. 3 05.

12i. K. 29500. Verfahren zur Herstellung von Metallsuperoxyden. Kirchhoff & Neirath, Berlin. 2 5. 05.

12q. K. 31534. Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazooxydnaphtalinsulfosäuren; Zus. z. Anm. K. 28207. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 6. 7. 05.

21b. T. 10188. Verfahren zum Beseitigen des Bodensatzes aus Sammlerzellen mit Hilfe eines Injektors. F. Treibel, Berlin. 9. 2. 05.

22f. St. 8897. Apparat zur Darstellung von Schwefelzink; Zus. z. Pat. 167172. H. W. de Stucklé, Dieuze (Els.-Lothr.). 21. 5. 04.

48a. R. 22337. Vorrichtung zum galvanischen Plattieren von Blechen mit Abstandshaltern zwischen Anoden und Kathoden. E. Roskothen und K. Wirth, Ludwigshafen a. Rh. 17. 2. 06.

Vom 6 August 1906:

12m. C. 14047. Verfahren zur Darstellung von Chromsäure. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 31. 10. 05.

12q. L. 21847. Verfahren zur Herstellung des Lithium- und Calciumsalzes der Acetylsalicylsäure. A. Liebrecht, Frankfurt a. M. 30. 11. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 6. August 1906:

1b. 175431. Elektromagnetischer Erzscheider, bei dem ein liegender magnetisierbarer Voll- oder Hohlcylinder zwischen zwei Magnetpolen rotiert. International Separator Company, Chicago. 14. 6. 04.

22e. 175423. Verfahren zur Darstellung von Indigo aus α-Isatinanilid. A. Rathjen, Hamburg. 7. 3. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 15. Juli 1906, Einspruchsfrist bis 15. September 1906.

Kl. 21h. H. Wolff, Innsbruck. Elektrodenform für Flüssigkeitswiderstände. Der Flüssigkeitswiderstand dient dazu, die Belastung einer Dynamomaschine, zu der er parallel geschaltet ist, konstant zu halten. Die Elektroden werden durch einen Fliehkraftregler der Antreibmaschine bei Aenderung der Belastung verstellt. Die Form der Elektroden wird experimentell bestimmt, dass bei Aenderung der Tourenzahl oder der Spannung der Maschine die Eintauchfläche der Elektroden proportional der Touren- und Spannungsänderung variiert.

Patenterteilungen.

Kl. 21b. M. Rabl, Hirschwang (N.-Oe.), Verfahren zur Herstellung positiver Polelektroden mit dünner Superoxydschicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese Schicht zwecks Aufbewahrung und Behandlung der Platten beim Versand in mit indifferenten Salzen durchsetzten Bleischwamm umgewandelt wird, welcher erst nach erfolgtem Einbau in die Elemente durch den Strom wieder in Superoxyd verwandelt wird.

BÜCHERSCHAU.

Rede bei der öffentlichen Feier der Uebernahme des Prorektorats der Universität Freiburg i. Br. am 16. Mai 1906. Von **F. Himstedt.** 35 Seiten. Universitäts-Buchdruckerei M. Hochreuther, Freiburg i. Br. 1906.

Der Redner führt in diesem Vortrage sein Auditorium in das Gebiet der neuen strahlenden Materie ein, in dem er selbst, wie man weiss, mit Erfolg tätig ist. Diese neuen Strahlen und die mit ihrem Auftreten verbundenen Veränderungen der Materie werden in einer für weite Kreise verständlichen Form zur Sprache gebracht. Jedem, der dieses Gebiet nicht aus eigener Erfahrung kennt, wird eine solche Darlegung von sachkundiger Hand lebhaft willkommen sein. Wer in der Lage ist, sich diese Rede zu verschaffen, dem sei ihre Lektüre angelegentlich empfohlen. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

E. G. Reklöv. Deutsche Reichspatente und Gebrauchsmuster im Dienste der Schwindelindustrie; Schutz der Warenzeichen. Verlag von Völker & Winkler, Hannover. Preis 1,25 Mk.

Monographieen der angewandten Elektrochemie, Bd. 23. Elektrolytische Alkalichlorid-Zerlegung mit flüssigen Metallkathoden. Von Dr. R. Lucion. 207 S. mit 181 Figuren. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 9 Mk.

Das Bessemern von Kupferstein. Von Dr. ing. Fr. Mayr. 40 S. mit 3 Tafeln. Verlag von Graz & Gerlach, Freiberg. 1906. Preis 3 Mk.

Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential und seine Anwendung auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme (nicht verdünnte Lösungen und osmotischer Druck). J. J. van Laar. 119 S. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 3,50 Mk., geb. 4,20 Mk.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Dr. F. Ehrlich habilitierte sich für Chemie. — (Technische Hochschule.) Geheimrat Prof. Dr. Weeren (Metallurgie) ist um seine Pensionierung eingekommen.

Brünn (Deutsche Technische Hochschule). Dr. B. M. Margosches habilitierte sich für chemische Technologie.

Edinburg. Professor J. A. Wanklyn ist gestorben.

Graz (Technische Hochschule). Prof. Dr. A. von Ettinghausen erhielt Titel und Charakter eines Hofrates.

München (Deutsches Museum). Die erste von der Lokomotivfabrik Krauss im Jahre 1866 gebaute Lokomotive, welche für den Bau der Kleinbahn-Lokomotiven vorbildlich geworden war, ist dieser Tage im Museum aufgestellt worden.

Leeds (Universität). Zu Ehrendoktoren wurden ernannt der Physiker Prof. Dr. H. Rubens-Charlottenburg, der Chemiker Dr. H. Caro (Vereinigte Chemische Fabriken, Mannheim), der Chemiker Prof. Dr. C. A. von Martius-Berlin und der Professor der Chemie Dr. C. Liebermann-Charlottenburg.

Rom. Die Matteucci-Medaille wurde von der italienischen Gesellschaft der Wissenschaften an den englischen Physiker Prof. Dr. J. Dewar verliehen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands hat unsere Gesellschaft zu seiner vom 23. bis 25. September in Dessau stattfindenden Hauptversammlung freundlichst eingeladen. Die Tagesordnung kann von dem Verbandsvorsitzenden, Herrn Hofrat Dr. Forster, Plauen i. V., Reichsstrasse 28, durch unsere Mitglieder bezogen werden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 24. August 1906. Nr. 34. (S. 649—664.)

ZWITTERELEMENTE. II.

Von *M. Le Blanc.*

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

Vor einigen Monaten[1]) habe ich auf das merkwürdige Verhalten des Tellurs aufmerksam gemacht, das in Kalilauge bei völlig symmetrischer Anordnung sowohl anodisch wie kathodisch elektromotorisch wirksam in Lösung geht. Zum Schlusse warf ich die Frage auf, wie sich das Tellur bei Wechselstrom verhalten und welcher Vorgang in einer Kette Tellur | Tellurige Säure in *KOH* | Tellurkalium in *KOH* | Tellur bei Kurzschluss eintreten wird. Nachstehende Untersuchung hat darüber Klarheit verbreitet.

Verhalten des Tellurs in 1 n. *KOH*.

Die Anordnung der Wechselstromversuche war sehr ähnlich wie bei den Arbeiten von Schick und mir[2]). Die wirksamen, nicht völlig ebenen Elektrodenoberflächen betrugen je etwa 0,8 qcm, Rückseite und Zuführung (angeschweisste Platindrähte) waren nur bei den Versuchen in der Kälte paraffiniert. Elektrodenabstand etwa 1 cm. Gearbeitet wurde mit ausgekochten Flüssigkeiten in Wasserstoffatmosphäre, meistens bei gleichzeitiger Wasserstoffrührung. Elektrolytmenge etwa 30 ccm.

Das von Merck bezogene pulverförmige Tellur wurde nach der Methode von Staudenmaier[3]) gereinigt und in Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Zu den Potentialmessungen wurde auch Tellur verwandt, das aus salzsaurer Lösung mit H_2S wiederholt gefällt und in K_2S gelöst, sodann mit 20 % weinsäurehaltiger Salzsäure wiederum gefällt, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure abgedampft und aus der salzsauren Lösung wiederholt durch schweflige Säure gefällt worden war. Das letzte Präparat zeigte nach dem Zusammenschmelzen und längerer elektrolytischer Behandlung auffallend glänzende kristalline Oberfläche, während das erste matt und nicht kristallin war.

Schliesslich möchte ich erwähnen, dass sich nach einer Beobachtung von Herrn Raichenstein im hiesigen Institut reines Tellur dadurch in ganz einfacher Weise muss gewinnen lassen, dass man zu einer elektrolytisch dargestellten Polytelluridlösung langsam Sauerstoff hinzutreten lässt; es fällt dann aus der Lösung silberglänzendes Tellur in langen Nadeln. Bei oberflächlicher Prüfung erwies sich dies Tellur als rein. Jedenfalls ist anzunehmen, dass man durch wiederholtes Zusammenschmelzen und kathodisches Auflösen zu einem völlig reinen Präparat kommen wird.

Das Verhalten bei Wechselstrom erwies sich zunächst als höchst einfach. Bei 4000 Wechseln in der Minute und einer Stromstärke von 0,050 Amp. ging in der Kälte so gut wie kein Tellur in Lösung, die vorher blanken Elektroden waren nach der Elektrolyse mit einer schwärzlichen Staubschicht bedeckt, die schlecht haftete und zum Teil auch schon während der Elektrolyse von der Elektrode herabfiel. Durch Waschen war sie leicht zu beseitigen; ihre Menge war im Verhältnis zur durchgegangenen Elektrizitätsmenge gering, etwa 2 mg bei 25 Milliampèrestunden.

Bei langsamerem Wechsel änderte sich das Bild nur insofern, als die Staubschicht nicht unerheblich zunahm, bei 12 Wechsel pro Minute etwa 11 mg in 12,5 Milliampèrestunden.

Versuche in der Wärme bei 18000 Wechseln in 25 Milliampèrestunden gaben 4 bis 6 mg feinverteiltes Tellur; die Lösung blieb farblos und enthielt höchstens Spuren von Tellur.

Diese Ergebnisse waren insofern überraschend, als ich nach der Angabe im „Dammer“, dass Tellur sich in heisser Kalilauge auflöst, auch eine Auflösung unter dem Einfluss des Wechselstromes erwartet hatte.

Unter diesen Umständen erschien es zunächst wünschenswert, Löslichkeitsbestimmungen von Tellur in 1 n. *KOH* bei völligem Ausschluss von Sauerstoff anzustellen. In einem dickwandigen breiten Reagenzrohr wurde Tellur in Stäbchen- und Pulverform bei steter Rührung mit Wasserstoff, der über glühendes Palladium geleitet war, stundenlang in der Kälte und in der Wärme mit der Lauge in Berührung gelassen. Stets blieb die Flüssigkeit völlig klar und farblos nach dem Absitzen; sie wurde vom Tellur entfernt, mit Luft behandelt, ohne dass Trübung eintrat, und schliesslich mit schwefliger Säure, wobei eine bräunlichgraue Färbung sich zeigte, die bei Verwendung von heisser Lauge etwas deutlicher war. Sie entsprach nach Schätzung Bruchteilen eines $^1/_{10}$ mg Tellur. Es bleibt unentschieden, ob diese sichtbaren Spuren wirklich infolge freiwilliger Löslichkeit entstanden

1) Z. f. Elektroch. **11**, 813 (1905).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 213 (1903).
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 189 (1895).

sind oder durch geringe Sauerstoffmengen, die vielleicht doch nicht vermieden waren. Jedenfalls kann man von irgend einer in Betracht kommenden freiwilligen Löslichkeit von Tellur in 1 n. Kalilauge nach diesem Befund nicht mehr sprechen.

Der Versuch gab Anlass, auch die Löslichkeit von Selen in 1 n. Kalilauge zu prüfen. Der Versuch wurde in ähnlicher Weise wie vorhin bei 100° ausgeführt; die Lösung färbte sich nach zweistündigem Kochen braunrot, zum Zeichen, dass geringe Mengen Selen in Lösung gegangen waren. Angewandt war zu diesen Versuchen nicht gereinigtes rotes Selenpulver. Aus der Lösung konnte nach Neutralisation mit Salzsäure 0,07 g rotes Selen pro 100 ccm gewonnen werden. Bei blossem Verdünnen scheidet es sich sehr langsam ab. Um zu prüfen, ob die Auflösung nicht etwa der Einwirkung von Wasserstoff auf Selen zuzuschreiben ist, wurde Selen bei Ausschluss von Luft ohne Durchleiten von Wasserstoff gekocht; auch hierbei trat nach längerer Zeit eine braunrote Färbung auf.

Bei Anwendung von grauen Selenstäbchen konnte auch bei längerem Kochen keine Spur von Auflösung festgestellt werden.

Diese beiden Elemente, vor allem das Tellur, unterscheiden sich also in Hinsicht der Löslichkeit in 1 n. Kalilauge nicht unwesentlich von Chlor, Brom, Jod und auch Schwefel. Denn letzterer löst sich reichlich in dieser Lauge, besonders in der Wärme, wie folgende Versuche zeigen. In einem Kölbchen mit 1 n. KOH, aus dem die Luft mit Wasserstoff vertrieben war, wurden überschüssige Schwefelblumen bei etwa 25° vier Tage lang geschüttelt; in ein zweites Kölbchen wurde eine bei 100° mit Schwefel nahezu gesättigte Lösung von 1 n. KOH getan und dieses ebenfalls bei etwa 25° vier Tage lang geschüttelt, wobei Schwefel ausfiel. Die Lösung im ersten Kölbchen ergab in 100 ccm 4,94 g Schwefel, die im zweiten 5,51 g.

Bei der Lösung bildet sich vorwiegend Polysulfid neben einer Schwefelsauerstoffverbindung (wohl Thiosulfat) wie nachstehender Versuch beweist. Etwa 0,3 g Schwefelpulver wurden in 40 ccm 1 n. KOH durch Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre aufgelöst, die Lösung in eine Mischung von überschüssigem $CuCl_2$ und HCl unter stetem Ausschluss von Sauerstoff gebracht und unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff erwärmt. Ein Entweichen von schwefliger Säure in bemerkenswerter Menge fand hierbei nicht statt, da eine vorgelegte Jodlösung ihren Titer nur sehr wenig änderte. Die Lösung wurde sodann verdünnt, filtriert und mit $BaCl_2$ gefällt, denn die Oxyde des Schwefels mussten infolge der oxydierenden Wirkung des $CuCl_2$ in Form von Schwefelsäure vorhanden sein, was durch einen blinden Versuch mit K_2SO_3 bestätigt wurde. Es ergab sich, dass etwa 11% der gesamten Schwefelmenge in Oxydform vorhanden war (1. Versuch 9,7%, 2. Versuch 11,8%).

Als weitere Kontrolle wurde noch ein Versuch in der vorher geschilderten Weise ausgeführt, bei dem Schwefelpulver in K_2S gelöst wurde. Hierbei wurden nicht 0, sondern 1 bis 2% des angewendeten Schwefelpulvers in Oxydform gefunden, was wohl weniger auf Versuchsfehler als auf die hydrolytische Spaltung und das dadurch bedingte Vorhandensein von Kalilauge zurückzuführen ist.

Verhalten des Tellurs in konzentrierter Kalilauge.

Verwendet man an Stelle 1 n. Lauge etwa zehnfach so starke, so gewinnen die Verhältnisse ein anderes Aussehen. In dieser Lauge löst sich Tellur in der Hitze ziemlich beträchtlich. So wurde in einigen Handversuchen, die auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, gefunden: nach vierstündigem Kochen mit überschüssigem Tellurpulver 0,265 g auf 100 ccm 11,6 n. Lauge, nach fünfstündigem Kochen 0,064 g auf 100 ccm 9,05 n. Lauge und nach zweistündigem Kochen 0,453 g in 100 ccm 16,7 n. Lauge. Die Lauge dampfte während des Versuches ein, die angegebene Konzentration ist die Endkonzentration. Nach dem Kochen wurde 10 Minuten absitzen gelassen, wobei sich die Lösung etwas abkühlte.

Bei einem letzten Versuch wurde die Lösung nach zweistündigem Kochen mit siedendem Wasser umgeben und zum Absitzen eine Stunde stehen gelassen. Es wurden gefunden 0,327 g auf 100 ccm 11,6 n. Lauge.

Man sieht deutlich, in wie hohem Maasse die Löslichkeit von der Konzentration abhängt. Wurden die Lösungen mit ausgekochtem Wasser unter Luftabschluss auf etwa ein Viertel verdünnt, so verschwand die blutrote Farbe, sie wurden farblos und Tellur fiel aus. Eine 10 n. Lösung wurde durch blosses Abkühlen schon farblos. Dies ist ein Beweis dafür, dass positive und negative Tellurionen in den heissen konzentrierten Lösungen nebeneinander vorhanden waren. Im Gegensatz dazu blieb eine kathodisch bereitete, ebenfalls rot gefärbte Lösung von Tellur in 10 n. Lauge (10 mg in 20 ccm), die also nur negative Ionen enthielt, beim Verdünnen auf das sechsfache Volum klar und rot.

Nach diesem Befund war zu erwarten, dass auch bei Wechselstrom in 10 n. KOH in der Hitze eine Auflösung des Tellurs eintreten würde, was auch wirklich der Fall war. Die Lösungen färbten sich klar rot, während die Elektroden blank blieben. Es gilt dies für 100°, Rührung und Stromstärke bis 50 Milliampère bei nicht zu langer Elektrolysendauer, die übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei 1 n.

Tabelle 1.

Wechsel pro Minute	Im Cu-Voltameter abgeschieden	Gewichtsverlust der Tellurelektroden in 10 n. KOH bei 100° und 0,1 Amp/qcm			Gewichtsverlust der Kupferelektroden in 2 n. $KHSO_4$ bei 100° und 0,1 Amp/qcm		
	g	g	%		g	%	
22000	0,0550	0,0046	2,8	Lösung schwach rosa, nicht verstäubt.	0,0006	1,1	Nicht verstäubt, gelöstes Cu nicht nachzuweisen.
8000	0,0616	0,0094	4,9	Lösung kräftig rot, nicht verstäubt.	0,0008	1,3	Etwas Cu verstäubt, gelöstes Cu nichtnachzuweisen.
4035	0,044	0,0156	11,8	Lösung tief dunkelrot, nicht verstäubt.	0,0012	2,75	Etwas Cu verstäubt, gelöstes Cu mit H_2S nachzuweisen.
2056	0,054	0,0186	11,5	Desgl.	0,0040	7,4	Etwas Cu verstäubt, gelöstes Cu mit H_2S nachzuweisen.
1000	0,0554	0,0264	15,9	Desgl.	0,0062	11,2	Spuren Cu verstäubt, gelöstes Cu mit NH_3 nachzuweisen.
500	0,0586	0,0348	19,8	Desgl.	0,0103	17,6	Desgl.
125	0,0656	0,0568	28,8	Desgl.	0,0242	37	Spuren Cu verstäubt, Lösung schwach grünlich.
12	0,030	0,0736	81,6	Desgl.	0,0226	72	Desgl.

Kalilauge. Bei Stromstärken von 0,8 bis 0,9 Amp. färbte sich die Lösung zunächst stark rot, dann trat nach etwa 5 Minuten Ausscheidung von Tellur auf, doch blieb die rote Farbe bestehen. Auch die Elektroden bedeckten sich mit schlecht haftendem Niederschlag.

Es folgen quantitative Versuche in 10 n. KOH bei verschiedener Wechselzahl und einer Stromdichte von 0,1 Amp/qcm (ohne Berücksichtigung der hinteren Fläche). In den Wechselstromkreis waren stets zwei Kupferelektroden von gleicher Oberfläche in 2 n. $KHSO_4$-Lösung zum Vergleich eingeschaltet, um über die Grösse der Auflösung infolge von Diffusion und Konvektion Anhaltspunkte zu gewinnen. Die Temperatur war 100°. Die Auflösung in Prozenten wurde nach einem in den Gleichstromkreis eingeschalteten Kupfervoltameter unter der Annahme berechnet, dass das Tellur bei dem einen Stromstoss zweiwertig, bei dem entgegengesetzten vierwertig in Lösung ging.

Die Gewichtsabnahme jeder einzelnen Elektrode war nahezu gleich.

Die Versuche zeigen deutlich, dass bei höheren Wechseln sich stets mehr Tellur als Kupfer löst, und dass die bei dem einen Stromstoss in Lösung geschickte Tellurmenge durch den Gegenstromstoss nicht völlig wieder beseitigt wird. Man kann noch die Frage stellen, ob auch in einer an Tellur gesättigten, d. h. mit ihm im Gleichgewicht stehenden Alkalilösung eine weitere Auflösung durch Wechselstrom stattfinden kann; zu ihrer Entscheidung wurde ein Versuch so lange fortgesetzt, bis sich aus der Lösung Tellur ausschied; der Verlust der Tellurelektroden war von Zeit zu Zeit festgestellt worden. Wie ersichtlich (Tab. 2), ist der Verlust zuerst grösser, wird aber keineswegs Null; augenscheinlich tritt an den Elektroden die Bildung übersättigter Lösung ein.

Tabelle 2.

Elektrolyse von 10 n. KOH und Tellurelektroden mit langsamem Wechselstrom (145 Wechsel pro Minute) fortgesetzt bis zur Sättigung der Lauge mit Tellur.

Cu-Voltameter	Gewichtsverlust der Tellurelektroden in Gramm	Gewichtsverlust der Tellurelektroden in Prozent
0,0172	0,0276	53,4
0,0192	0,0220	38,1
0,020	0,019	31,6
0,026	0,0198	25,4
0,027	0,0256	31,5

Um zu prüfen, ob die freiwillige Löslichkeit der benutzten Tellurelektroden mit in Betracht käme, wurden sie ohne Strom 1/2 Stunde lang (Zeit der Elektrolyse) unter Wasserstoffrührung gekocht. Es fand insgesamt nur 1 mg Gewichtsabnahme statt, die Lösung färbte sich sehr schwach rosa.

Aus diesen Wechselstromversuchen müssen wir auch schliessen, dass an jeder Elektrode sowohl positive wie negative Ionen entstehen, da an beiden Elektroden gleichmässig die Rotfärbung einsetzte. Oder mit anderen Worten: bei dem einen Stromstoss werden positive Ionen in die Lösung gesandt, bei dem entgegengesetzten negative. Damit soll aber noch nicht gesagt sein, dass dieser Vorgang quantitativ eintritt; neben der Entsendung von positiven, bezw. negativen Ionen in die Lösung kann auch die Ausfällung negativer, bezw. positiver Ionen einherlaufen. Wir kommen auf diesen Punkt bald ausführlich zurück.

Dass in heisser konzentrierter Lauge auch bei Gegenwart von positiven Tellurionen bei der kathodischen Behandlung von Tellur negative Ionen entstehen, so lange das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, zeigt besonders deutlich folgender Versuch: In 40 ccm KOH wurden bei 100° 4,6 mg Tellur anodisch ge-

löst und in dieser Lösung Tellur kathodisch polarisiert. Zunächst färbte sich die Lösung klar rot, und erst nach Auflösung von 11 bis 12 mg trat Niederschlag auf. Stets wurde in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet.

Potentialmessungen.

Potentialmessungen von Tellur in 1 n. Kalilauge, die mit wechselnden Mengen Telluriger Säure versetzt war oder der durch den Strom bestimmte Mengen positiver Tellurionen zugefügt wurden, ergaben merkwürdig schwankende Werte, es traten Differenzen von 0,1 Volt auf; auch bei Anwendung mehrerer Elektroden waren keine sicheren Werte zu erhalten. Rührte man die Lösung, so stieg meistens der Wert, doch war mitunter auch das Umgekehrte zu beobachten. War die Lösung in Bezug auf Tellurige Säure $^1/_5$ n., so war das gegen eine 1 n. *Hg*-Elektrode gemessene Potential $\varepsilon_{c_{Te \rightarrow \text{Lösung}}}$ = ca. — 0,40 Volt; eine durch Schütteln bei Zimmertemperatur mit Telluriger Säure gesättigte Lösung von 1 n. *KOH* ergab etwa — 0,20 Volt; eine salzsaure Lösung, die in 10 ccm *HCl* vom spezifischen Gewicht 1,160 2,00 g Tellur enthielt, gab + 0,24 Volt mit Schwankungen von nur wenigen Hundertsteln Volt.

Man sieht deutlich, dass mit abnehmender Konzentration an positiven Ionen der — Wert ansteigt.

Aehnliche Messungen wurden mit Tellur in 1 n. *KOH* gemacht, der durch den Strom verschiedene Mengen von Te'' zugeführt waren. Auch hier sind die Werte nicht sehr sicher. Bei einem Gehalt von 0,03 g Tellur in 40 ccm betrug das Potential rund — 1,0 Volt. Mit steigender Konzentration ist ein Anstieg, mit fallender demnach ein Abfall der Werte zu erwarten; doch waren die Messungen zu unsicher, um dies mit Sicherheit konstatieren zu können.

Fig. 234.

Wir erhalten eine gute Uebersicht über die beim Tellur obwaltenden Verhältnisse, wenn wir uns einer Darstellung bedienen, ähnlich der von Luther und Sammet[1]) bei Chlor, Brom, Jod. Es muss die Gleichung gelten:

$$3\,Te + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,Te'' + Te\,O_3'' + 6\,H^{\cdot},\quad \text{bezw.}\quad 3\,Te \rightleftarrows 2\,Te'' + Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}. \qquad (1)$$

Während bei den Halogenen das Gleichgewicht in alkalischen Lösungen ganz auf der rechten Seite liegt und in sauren auf der linken, liegt es beim Tellur auch noch in 1 n. Lauge ganz auf der linken Seite und erst in ganz konzentrierter Lauge und in der Wärme geht es etwas nach der rechten Seite herüber.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905).

Wir können das Gleichgewicht auffassen als Kombination folgender Vorgänge:

1. $Te + 3H_2O + 4F\oplus \rightleftarrows TeO_3'' + 6H^{\cdot}$,
2. $Te'' + 2F\oplus \rightleftarrows Te$,
3. $Te'' + 3H_2O + 6F\oplus \rightleftarrows TeO_3'' + 6H^{\cdot}$;

oder, wenn wir mit Te'' und $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ rechnen:

1. $Te + 4F\oplus \rightleftarrows Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$,
2. $Te'' + 2F\oplus \rightleftarrows Te$,
3. $Te'' + 6F\oplus \rightleftarrows Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Das Besondere beim Tellur ist, dass das Element Tellur selbst als Elektrode fungiert, an der sich sowohl Vorgang 1 wie 2 ohne weiteres in alkalischer (wie auch in salzsaurer) Lösung abspielen kann.

Damit an einer Tellurelektrode Gleichgewicht herrscht, muss der Potentialsprung

$$\text{Tellur} \mid Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = \text{Tellur} \mid Te''$$

sein, das ist wohl die einfachste Ausdrucksweise. In dieser Hinsicht herrscht Analogie mit einer richtigen Metallelektrode, die verschiedenwertige (gleichsinnig geladene) Ionen aussenden kann.

Während aber bei letzterer bei Erhöhung der Konzentration der einen Ionenart die Konzentration der anderen auch entsprechend erhöht werden muss, damit wiederum Gleichgewicht herrscht, muss sich beim Tellur bei Erhöhung der Konzentration der positiven Ionen die der negativen vermindern, um eine Gleichgewichtsstörung zu verhüten: das folgt aus den vorher mitgeteilten Potentialmessungen sowie aus der Gleichung:

$$3Te \rightleftarrows 2Te'' + Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

nach der gemäss dem Massenwirkungsgesetz

$$[Te'']^2\,[Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}] = \text{konstant}$$

sein muss, ähnlich wie beim Wasser das Produkt der $H^{\cdot}$ und OH' stets (nahe) den gleichen Wert hat.

Wie man im letzten Falle das Elektrometer als Indikator für den Neutralisationsvorgang[1]) benutzt hat, so könnte man auch hier verfahren. Setzte man zu einer Lösung, die reich an $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist, successive bestimmte Mengen von Te'', so würden wir zuerst einen langsamen Potentialanstieg beobachten, der dann steil würde, wenn die Aequivalentkonzentrationen der beiden Ionenarten nahe gleich wären, und bei überschüssigem Te'' wieder abflachte. Der steile Anstieg würde sich in 1 n. Kalilauge nach den Potentialmessungen etwa von 0,4 bis 1,0 Volt erstrecken.

Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass die Aenderung des Potentialsprunges an der Elektrode sich stets, falls Gleichgewicht herrscht und die Vorgänge umkehrbar sind, nach der **Nernst**schen Formel vollziehen muss, und wir zu denselben Resultaten kommen müssten, ob wir die Konzentrationen der positiven oder negativen Ionen in Betracht zögen.

1) W. **Böttger**, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 253 (1897).

Die eingangs aufgeworfene Frage nach dem Verhalten der Kette Te | Tellurige Säure in KOH | | Tellurkalium in KOH | Tellur bei Kurzschluss lässt sich nun ohne weiteres beantworten. Die Kette kann als eine Konzentrationskette sowohl in Bezug auf $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ als auch in Bezug auf Te'' — es kommt auf dasselbe heraus — aufgefasst werden; die Betätigung kann sich nur in der Weise vollziehen, dass sich die EMK der Null nähert, d. h. dass die Potentialsprünge an den beiden Elektroden einander allmählich gleich werden. Nach den Potentialmessungen kann dies nur dadurch geschehen, dass an der einen Elektrode die Konzentration des $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ abnimmt (unter gleichzeitiger Erhöhung der Te''-Konzentration), während an der anderen Elektrode das Umgekehrte geschieht; Te'' nimmt ab (und $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu).

Sind von vornherein elektrisch äquivalente Mengen Tellur in den beiden Lösungen, so tritt Stromlosigkeit ein, wenn beide Lösungen identisch sind, äquivalente Mengen von positivem und negativem Tellur enthalten, und zwar in solcher Konzentration wie der freiwilligen Löslichkeit des Tellurs entspricht.

Wie haben wir uns nun den speziellen Vorgang an den Elektroden zu denken? Die Wechselstromversuche haben uns unzweideutig gezeigt, dass in frischer heisser Kalilauge bei jedem Stromstoss positive, bezw. negative Ionen an einer Tellurelektrode entstehen können. Auch bei obiger Kette können wir uns die Verminderung der $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ dadurch zu stande kommen denken, dass wir, die Bildung von Te'' annehmend, diese mit $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu gewöhnlichem Tellur zusammentreten lassen. Analoges gilt für die Verminderung von Te'' durch Bildung von $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Von diesem Standpunkte aus würden an einer Tellurelektrode stets Ionen gebildet, niemals Tellurionen durch den Strom direkt abgeschieden werden.

Folgende Ueberlegung macht jedoch diese Annahme bedenklich und führt zu dem Schlusse, dass je nach den Bedingungen Bildung wie Ausscheidung von Tellurionen, bezw. beides gleichzeitig an derselben Elektrode stattfinden kann

Denken wir uns eine Tellurelektrode tauchend in eine Lösung mit viel positiven und wenig negativen Tellurionen und im Gleichgewicht mit der Lösung. Dann ist der Potentialsprung

$$Te \mid Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = Te \mid Te''.$$

Wir behandeln diese Elektrode mit nicht zu schwachem Strom kathodisch und nehmen an, dass das Gleichgewicht stets gewahrt bleibt. Dies kann leicht geschehen, wenn wir annehmen, dass die in grossem Ueberschuss vorhandenen $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sich ausscheiden, ihre Konzentration ändert sich langsam, demgemäss steigt auch der Potential-

sprung und die absolute Menge der Te'' infolge ihrer Kleinheit nur minimal an.

Nehmen wir jedoch die Bildung negativer Ionen an, so wäre, da die Ausfällungsgeschwindigkeit von Te'''' durch Te'' doch keinesfalls unendlich gross ist, eine beträchtliche Konzentrationserhöhung von Te'' und damit ein starker Potentialanstieg unvermeidlich. Es träte also bei diesem Vorgang eine Energievernutzung ein, die bei der Ausscheidung positiver Ionen vermieden bliebe, welcher Umstand eben für das Eintreten des letzteren Vorgangs in diesem Falle spricht.

Wie gesagt: von diesem Gesichtspunkte aus wird man sowohl das Entstehen der einen wie das Ausfällen der anderen Ionenart an derselben Elektrode für wahrscheinlich erachten müssen.

Ich habe gegenwärtig und früher den Ausdruck gebraucht: das Tellur bildet positive und negative Ionen. Gesprächsweise sind mir einige Bedenken dazu geäussert worden, besonders gegenüber dem ersten Ausdruck. Ich möchte dazu bemerken, dass ich damit nicht viel mehr sagen will, als dass sich das Tellur wie ein richtiges Metall verhält, d. h. dass es unter dem Einfluss des Stromes anodisch elektromotorisch wirksam in Lösung geht. Bei den Metallen nehmen wir zur Zeit noch an, dass dies in der Art erfolgt, dass das Metall direkt unter Aufnahme von positiver Elektrizität (bezw. unter Abgabe von negativer) in Lösung geht; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass der Vorgang z. B. in der Entladung des negativen Ions und einer chemischen Reaktion zwischen dem Atom oder Radikal mit dem Metall besteht; ohne zwingende Gründe werden wir jedoch zu letzterer Annahme nicht schreiten. Da wir nun im Tellurtetrachlorid eine Verbindung besitzen, von der wir Anlass haben anzunehmen, dass sie bei der Auflösung in Wasser bezw. Salzsäure erhebliche Mengen positiver Tellurionen ähnlich den echten Metallchloriden bildet, so erscheint es zur Zeit völlig statthaft, zu sagen, das Tellur bilde bei der Elektrolyse positive Ionen. Das gleiche gilt mutatis mutandis für die Bildung negativer Ionen. Dass die Tellurionen vielfach Komplexe bilden, ist eine Sache für sich und hat mit obiger Frage direkt nichts zu tun.

Die provisorische Angabe der Zersetzungs-Spannungskurven in meiner ersten Mitteilung möchte ich jetzt durch neue, wiederum von Herrn Warth ausgeführte Bestimmungen ersetzen. Die Messungen sind in der dort beschriebenen Weise gemacht; die Normalkalomelelektrode zeigte stets positive Ladung, die andere Elektrode negative. Wenn die Ueberzüge nicht zu dick und gleichmässig hergestellt werden, erhält man bei der Wiederholung befriedigend übereinstimmende Kurven. Die Schwefelkurve ist gegen früher etwas verschoben. Zu bemerken ist ferner, dass hier der Kurvenanstieg des Wasserstoffs an der Platinelektrode (etwa 0,1 Volt) später erfolgt als früher. Es hat dies seinen Grund darin, dass früher beim Einschmelzen mit bleihaltigem Schmelzglas die Oberfläche der Elektrode verunreinigt worden war.

Eine weitere Mitteilung über das Verhalten von Zwitterelementen wird in einiger Zeit erscheinen.

(Eingegangen: 19. Juli.)

EINE THERMOCHEMISCHE THEORIE DER ASSIMILATION.

Von Dr. *Julius Fischer*.

Bekanntlich ist das chemische Gleichgewicht eines aus verschiedenen Substanzen bestehenden Gemenges von der Temperatur abhängig, und zwar verändert eine Temperaturerhöhung die Massenverteilung in dem Sinne, dass die innere Wärme des Gemenges im ganzen zunimmt, während umgekehrt eine Temperaturerniedrigung eine solche Umsetzung verursacht, bei der das Gemenge im ganzen an innerer Wärme verliert. Bei der Temperaturerhöhung wird also freie Wärme chemisch gebunden, bei der Temperaturerniedrigung wird chemisch gebundene Wärme frei.

Nach erfolgter Umsetzung befindet sich das Gemenge wiederum im Gleichgewicht. Jede Umsetzung erfordert aber Zeit, und der Gleichgewichtszustand bleibt daher gegenüber der sich verändernden Temperatur im Rückstande. Wenn also das Gemenge sehr schnell erhitzt wird, so erfährt es zunächst überhaupt keine merkbare innere Veränderung, und die mit Wärmeaufnahme verbundene Verschiebung der Massen vollzieht sich ausschliesslich bei der erhöhten Temperatur. Umgekehrt behält das Gemenge den so erlangten chemischen Zustand bei einer nachfolgenden sehr schnellen Abkühlung auf die ursprüngliche Temperatur zunächst bei, um dann bei dieser Temperatur unter Wärmeabgabe in den ursprünglichen chemischen Zustand zurückzukehren.

Dieser Vorgang ist an dem nebenstehenden Wärmediagramm (Fig. 235) näher zu verfolgen.

Im Punkte 1 befindet sich das Gemenge in dem der Temperatur T_1 entsprechenden Gleich-

gewichtszustande. Durch die schnelle Erhitzung gelangt es, vorausgesetzt, dass seine spezifische Wärme konstant ist, nach einer logarithmischen Linie 1 2 auf die Temperatur T_{II}, und hierbei nimmt es eine Wärmemenge, die der Fläche 1 2 5 6 1 entspricht, in sich auf. Diese Wärmemenge wird aber nur zur Erhöhung der Temperatur, nicht auch zur Vermehrung der inneren Wärme verwendet, denn nach der gemachten Annahme tritt die Verschiebung der Massen erst nach vollzogener Erhitzung, d. h. bei der Temperatur T_{II} ein. Bei dieser setzt sich also das Gemenge unter Bindung freier Wärme in bestimmter Weise um, und zwar werden einzelne Substanzen dadurch, dass sie Bestandteile anderer Substanzen von vergleichsweise geringem Wärmegehalt in sich aufnehmen, zu thermisch höherwertigen Verbindungen erhoben. Die Wärme, die sie hierbei binden, kommt in dem Diagramm in der Fläche 2 3 7 5 2 zum Ausdruck. Die nachfolgende Abkühlung soll ebenso wie die Erhitzung bei konstanter innerer Wärme vor sich gehen, sie erfolgt also nach einer Linie 3 4, welche der Linie 2 1 parallel verläuft. Im Punkte 4 wird die anfängliche Temperatur wieder erreicht. Aber das Gemenge ist jetzt gegen den Anfangszustand chemisch verändert und hat im ganzen die Wärmemenge 1 2 3 4 8 6 1 in sich aufgenommen.

Es tritt nunmehr, nach Erreichung des Punktes 4, eine chemische Rückbildung ein, welche den ursprünglichen Gleichgewichtszustand des Gemenges wieder herzustellen strebt. Diejenigen Verbindungen also, welche bei der höheren Temperatur unter Wärmeaufnahme Bestandteile anderer, thermisch geringwertiger Stoffe in sich aufgenommen hatten, werden jetzt diese Bestandteile unter Wärmeabgabe wieder ausscheiden. Geschieht diese Rückbildung bei der konstanten Temperatur T_I, so wird bis zur Erreichung des Punktes 1 die Wärmemenge 4 1 6 8 4 in freier Form nach aussen abgeführt. Diese Wärmemenge ist aber kleiner als die bei der Temperatur T_{II} aufgenommene, und zwar um die Fläche 1 2 3 4 1. Die Rückbildung kann also in dem Punkte 1 nur dann vollendet sein, wenn gleichzeitig noch dieser Wärmeüberschuss in irgend einer Form entfernt worden ist. Dieses kann so gedacht werden, dass die sich zurückbildenden Substanzen den Wärmeüberschuss den aus ihnen austretenden Bestandteilen mitgeben, dass also diese in Gestalt von Verbindungen austreten, die einen höheren Wärmeinhalt besitzen als die früher vorhandenen. Unter der Voraussetzung, dass diese neu entstehenden Verbindungen den Gleichgewichtszustand nicht anders bestimmen als die früheren, machen dann die eigentlich wirksamen, sich umbildenden und wieder zurückbildenden Substanzen einen geschlossenen thermischen Kreisprozess durch, als dessen Ergebnis die Wärmemenge 1 2 3 4 1 in latenter Form gewonnen wird.

Nach dem Vorstehenden kann man sich eine thermochemische Anlage vorstellen, bei der ein Substanzgemenge einen ständigen Kreislauf zwischen zwei Orten verschiedener Temperaturen ausführt und hierbei durch Wärmeaufnahme und -Abgabe freie Wärme in latente Form überführt, indem es thermisch geringwertige Substanz aufnimmt und thermisch hochwertige Substanz ausscheidet.

Eine solche Anlage ist nun, wie es scheint, die Pflanzenzelle.

Die Pflanzen bilden aus thermisch geringwertigen Stoffen der anorganischen Natur, insbesondere dem Kohlendioxyd, thermisch höherwertige Verbindungen, und sie bedürfen hierzu des Sonnenlichtes, das demnach die Energiequelle für jenen Vorgang bildet. Die Energie

Fig. 235.

des Sonnenlichtes ist aber nichts anderes als freie Wärme, und die Lebenstätigkeit der Pflanzen besteht also darin, freie Wärme chemisch zu binden.

Sind nun aber die Vorgänge in einer arbeitenden Pflanzenzelle, z. B. einer im Wasser schwimmenden einzelligen Alge, wirklich derart, dass sich in ihnen die Merkmale des beschriebenen thermochemischen Prozesses wiederfinden?

In der Tat ist dies der Fall. Denn die Alge nimmt vermöge ihrer grünen Farbe durch Absorption Wärme aus dem Sonnenlichte auf, und diese Wärmeaufnahme spielt sich unter dem Vorhandensein eines Temperaturgefälles ab, da die Wärmeabsorption nur von den in das Innere der Zelle eingelagerten Chlorophyllkörnern unterhalten wird, während die Wand der Zelle Kühlung von dem umgebenden Wasser empfängt[1]). Ferner lässt sich an vielen Zellen

1) Vergl. den Aufsatz des Verf.: „Die organische Natur im Lichte der Wärmelehre", S. 5 f. (R. Friedländer & Sohn, Berlin, 2. Aufl.).

beobachten, dass das Protoplasma während der assimilatorischen Tätigkeit sich in Zirkulation befindet, und man erkennt daher in dem Zellplasma das Substanzgemenge wieder, welches zwischen Orten verschiedener Temperaturen hin- und herwandert.

Bei näherer Betrachtung findet die Vermutung, dass das Zellplasma die Rolle eines Wärmeträgers spielt, noch weitere Stützen:

Der typische Fall der Assimilation ist der, dass aus Kohlensäure und Wasser ein Kohlehydrat und freier Sauerstoff gebildet werden. Diese Stoffe bilden die Substanz, die in den angenommenen thermochemischen Prozess in thermisch niedrigerer Form eintritt und ihn in thermisch höherer Form verlässt, wobei die Voraussetzung zu machen ist, dass die Ausscheidung des Kohlehydrates in fester Form der wirklichen Entfernung desselben gleichsteht. Es handelt sich nun hier um durchaus stabile chemische Verbindungen, von denen anzunehmen ist, dass sie einen nur geringen und untereinander nicht erheblich verschiedenen Einfluss auf die Massenverteilung haben werden, so dass der Ersatz der einen Stoffgruppe durch die andere, thermisch höherwertige die eigentlich wirksamen Substanzen nicht an der vollständigen Rückbildung hindert und somit der angegebene Kreisprozess in der Tat zu stande kommen kann.

Was die „wirksamen Substanzen" selbst betrifft, so ist diesen ein stark von der Temperatur abhängiger Einfluss auf das Gleichgewicht zuzuschreiben, und zwar ist den gegebenen Verhältnissen zu entnehmen, dass sie eine grosse Neigung besitzen, unter Aufnahme oder Abgabe von Kohlenstoff in Verbindungen verwandter Art überzugehen. Ferner ist daraus, dass es sich immer nur um sehr kleine aufzunehmende oder abzugebende Wärmemengen handeln kann, zu folgern, dass die Verbindungen, die hier wechselweise ineinander übergeführt werden, ihrem Wärmeinhalt, also auch ihrer chemischen Zusammensetzung nach nur wenig voneinander verschieden sind. Endlich ist zu beachten, dass das Temperaturintervall, bei dem eine Pflanze arbeitet, nicht stets dasselbe ist, sondern, je nach der Temperatur der Umgebung, bald höher, bald tiefer liegt, und dass deshalb die Fähigkeit der wirksamen Substanzen, sich umzubilden, nicht auf wenige Stufen beschränkt sein kann. Aus allem diesen ist die Folgerung zu ziehen, dass die wirksamen Substanzen des Gemenges einer langen Kette von verhältnismässig unbeständigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen angehören, in der je zwei benachbarte Glieder ihrer Zusammensetzung und ihrem Wärmeinhalt nach nur wenig voneinander verschieden sind. Diese Folgerung trifft aber auf die Eiweissverbindungen des Zellplasmas in der Tat zu.

Auf Grund des Vorstehenden kann man sich den Vorgang der Assimilation so vorstellen, dass eine Plasmamasse, die eine grössere Zahl nebeneinander bestehender, nahe verwandter Eiweissverbindungen enthält, zu einem Chlorophyllkorn wandert, sich hier unter Wärmeaufnahme in der Weise umsetzt, dass einzelne Moleküle mit je einem Molekül der nächsthöheren Art in einen Stoffaustausch eintreten und die Moleküle der höchsten Art Sauerstoff nach aussen abgeben und gleichzeitig Kohlendioxyd aufnehmen, dass dann die Plasmamasse sich an die kühlere Zellwandung begibt und hier unter Wärmeabgabe eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne erfährt, in deren Verlauf sich ein Kohlehydrat ausscheidet, und dass endlich, nachdem so die ursprüngliche Zusammensetzung der Plasmamasse wieder hergestellt ist, diese von neuem zu einem Chlorophyllkorn hinwandert.

Der angegebene thermochemische Prozess kann sich aber auch bei äusserlich ruhendem Plasma abspielen. In diesem Falle werden sich nämlich an den Chlorophyllkörnern Plasmamoleküle höchster Art, an der Zellwandung dagegen Plasmamoleküle niedrigster Art bilden, und diese werden, da sie an dem entgegengesetzten Orte nicht vorhanden sind, nach dorthin durch das Plasma hindurchdiffundieren. Diese gegenseitige Diffusion kommt aber ihrer Wirkung nach einer mechanischen Ortsveränderung gleich.

Es ist anzunehmen, dass dieser Vorgang in der Natur neben der Wanderung des Plasmas von wesentlicher Bedeutung ist, ja, es ist wahrscheinlich, dass in erster Linie von der gegenseitigen Diffussion Gebrauch gemacht wird und erst, wenn diese nicht ausreicht, also bei besonders lebhafter Tätigkeit der Zelle, die Plasmabewegung einsetzt. Wahrscheinlich ist diese Annahme deshalb, weil bei der gegenseitigen Diffusion die im Gegenstrom wandernden Moleküle durch inneren Wärmeaustausch auf die höhere, bezw. niedere Temperatur gelangen, hiermit aber in vollständigster Weise die Bedingung für den günstigsten thermischen Wirkungsgrad jeder Wärmeausnutzung erfüllt ist, dass nämlich die Wärmezufuhr ausschliesslich bei der höheren und die Wärmeabfuhr ausschliesslich bei der niederen Temperatur stattfinde. Auch bei der mechanischen Plasmabewegung lässt sich ein innerer Wärmeaustausch erzielen, indem die Plasmakanäle in geeigneter Weise geführt werden, doch ist das vollkommene Ergebnis der gegenseitigen Diffusion hierdurch nicht zu erreichen.

Bei vollständiger Durchführung des inneren Wärmeaustausches wird das Diagramm (Fig. 235)

von der Pflanzenzelle in der Weise verwirklicht, dass die Wärmeaufnahme und -Abgabe sich nur auf den Linien 2 3 und 4 1 vollzieht. Es ist sehr bemerkenswert, dass unter dieser Annahme das Diagramm der Pflanzenzelle vollständig mit dem einer Dampfkraftanlage übereinstimmt, in der das Kesselspeisewasser in einer ausreichend grossen Zahl von Stufen durch Dampf, der der arbeitenden Maschine entnommen wird, und das aus demselben gebildete Kondensat bis auf die Kesseltemperatur vorgewärmt wird. Der Unterschied der beiden Diagramme liegt nur darin, dass der bei der Dampfmaschine verwendete Wärmeträger, das Wasser, die Wärme in physikalisch latenter Form von der oberen auf die untere Temperatur befördert, das Zellplasma dagegen in chemisch latenter Form, und dass die hierbei dauernd latent verbleibende Wärme dort in Gestalt mechanischer Arbeit, hier dagegen in Gestalt chemischer Energie erhalten wird.

(Eingegangen: 4. August.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Franz Schäffer-Berlin. D. R.-P. Nr. 173345, Kl. 21b. Patentiert vom 28. 2. 04 ab, ausgegeben am 8. 7. 06. **Sammlerelektrode, insbesondere für Taschensammler.** Das Gerippe besteht aus einem dreieckigen oder halbcylindrischen Gitter, welches mit der Masse ausgefüllt wird, so dass der ganze Körper halbcylindrisch oder prismatisch wird. Fig. 236 u. 237 zeigt die Form. Die beiden Elektroden werden so in die Zelle eingebaut, dass sie sich ihre flachen Seiten zukehren, so dass das Gitter wenig Stromlinien bekommt, und werden durch Glaswolle voneinander gehalten. Eine Taschenbatterie von 180 g Gewicht soll eine Kapazität von 1,25 Amperestunden haben, und in 4 Stunden mit 0,5 Amp. geladen werden können. Ausserdem soll sie sehr häufige Ladungen vertragen. H. D.

Fig. 236. Fig. 237.

Pierre Marical in Glos-sur-Risle. D. R.-P. Nr. 173785, Kl. 21b. Patentiert vom 1. 1. 05 ab, ausgegeben am 12. 7. 06. **Einrichtung an elektrischen Selbstfahrern zur Erhaltung der Wirksamkeit der zum Betriebe dienenden Primärbatterie.** Es handelt sich um eine Rührvorrichtung und eine Vorrichtung, die den Zu- und Abfluss des Elektrolyten zu den Zellen reguliert und die beide durch eine Welle getrieben werden, welche während der Fahrt durch einen kleinen Motor in Umdrehung gesetzt wird. H. D.

François Gondrand und Hippolyte Celestre-Mailand. D. R.-P. Nr. 173614, Kl. 21b. Patentiert vom 16. 4. 03 ab, ausgegeben am 13. 7. 06. **Verfahren, Sammlerelektroden durch Ineinanderfalten von Bleistreifen herzustellen.** Die Elektroden werden aus Bleistreifen nach Art der bekannten Hexentreppen aus Papier, wie die Leser sie vielleicht noch aus ihrer Jugend kennen, geflochten. Man legt zwei Streifen mit ihren Enden aufeinander, doch so, dass sie senkrecht zueinander liegen, und biegt oder flicht sie immer abwechselnd übereinander. Man erhält so ein vierseitiges Prisma. Erfinder nimmt nun zur Erhöhung der Stabilität ein dickeres Bleiblech *b* (Fig. 238) und als zweiten Streifen drei übereinandergelegte gewellte Streifen *a*, gewellt, damit die Flüssigkeit überall dazwischen treten kann. *c* ist der Rahmen, in dem das Ganze gehalten wird. Fig. 238 zeigt den Durchschnitt durch solches Flechtwerk, Fig. 239 u. 240 die Herstellung. H. D.

Fig. 238. Fig. 239.

Fig. 240.

Louis Albert Génard-Paris. D. R.-P. Nr. 173344, Kl. 21b. Patentiert vom 17. 12. 02 ab, ausgegeben am 7. 7. 06. **Elektrischer Sammler mit konzentrisch ineinanderstehenden hohlzylindrischen Elektroden.** Ein Bleizylinder *b* (Fig. 241 Längsschnitt, Fig. 242 Querschnitt) ist von einer dünnen Hülle *d* von isolierendem Material, Kautschuk, Ebonit, Celluloïd, Guttapercha oder dergl. umgeben. Darin steht eine Tonzelle *a*, und der Raum zwischen beiden ist mit der aktiven Masse *c* ausgefüllt, so dass *b* und *c* zusammen die positive Elek-

trode bilden. Darin steht ein zweiter Toncylinder *p*, und zwischen diesem und dem zweiten Bleizylinder *i* befindet sich wiederum aktive Masse *m*. Die Löcher *n* dienen dazu, dass der Elektrolyt zwischen den beiden Tonzylindern zirkulieren kann; der innere Bleizylinder *i* mit der daran grenzenden aktiven Masse bilden also den negativen Pol. Die innere aktive Masse ist mit

Fig. 241.

Fig. 242.

schräg gestellten isolierenden Leisten durchsetzt, so dass durch Erschütterungen die aktive Masse nicht ausfallen, sondern sich höchstens fester an das Bleiblech anlegen kann. Wie gross der innere Widerstand des Elementes ist und wie stark sich die Polarisation wegen der ausserordentlichen Erschwerung der Diffusion bemerkbar macht, gibt der Erfinder vorsichtigerweise nicht an. H. D.

Wilhelm Borchers-Aachen und Lorenz Stockem-Nürnberg. D. R.-P. Nr. 172529, Kl. 40c. Patentiert vom 24. 9. 05 ab, ausgegeben am 7. 7. 06. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von **Cermetall** und der übrigen sogen. Ceritmetalle (**Lanthan, Neodym, Praseodym** u. s. w.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle. Dass man bei der Elektrolyse der geschmolzenen Chloride die genannten Metalle nicht in geschmolzener Form, sondern in schwer zu reinigender Pulverform erhält, liegt nach Ansicht von Muthmann, Hofer und Weiss an dem Vorhandensein von Phosphorverbindungen in der Schmelze; eine zweite Ursache ist Anwesenheit der Oxyde oder von Oxydchloriden. Letztere entstehen beim Eindampfen der Chloridlösung stets, auch bei vorsichtigstem Arbeiten; um die Phosphorverbindungen zu entfernen, haben Muthmann, Hofer und Weiss ein umständliches Verfahren anwenden müssen, Umwandlung in Karbid, Auflösung in Wasser, wobei der Phosphor in Form flüchtiger Verbindungen fortgeht, und Auflösung der Oxyde in HCl. Die Erfinder haben nun gefunden, dass Zusatz von $CaCl_2$ in molekularer Menge (der Formel $CeCl_3 + CaCl_2$ entsprechend) beide Uebelstände vermeidet; die Mischung gibt eine klare Schmelze von guter Leitfähigkeit, und der Phosphor schadet aus unbekannten Gründen dann auch nicht. Während der Elektrolyse soll das Mischungsverhältnis nicht unter $CeCl_3 + CaCl_2$ sinken und zu Anfang nicht $2\,CeCl_3 + CaCl_2$ überschreiten. H. D.

Elektrometallurgie, G. m. b. H., Berlin. D. R.-P. Nr. 172921, Kl. 48a. Zusatz zum Patent 127464 vom 15. 2. 99. Patentiert vom 20. 6. 05 ab, ausgegeben am 7. 7. 06. Verfahren zur Herstellung von **Nickelniederschlägen** unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. Bei der Benutzung des früheren Verfahrens hat es sich im Laufe der Jahre herausgestellt, dass die Bäder nach einiger Zeit versagen, weil sie zu dick, d. h. zu reich an Leitsalz geworden sind. Um die Bäder alkalisch zu halten, wurde im Hauptpatent Alkaliphosphat oder -pyrophosphat zugesetzt nebst Karbonaten. Jetzt benutzt die Erfinderin $NaOH$ und Leitsalze, wie NH_4Cl, Sulfate und Citrate der Alkalien, und zwar so wenig Alkali, dass Nickelhydroxyd noch nicht ausgefällt wird. H. D.

Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. D. R.-P. Nr. 173536, Kl. 21h. Patentiert vom 1. 7. 03 ab, ausgegeben am 12. 7. 06. Elektrisch geheizte Muffel für zahnärztliche und ähnliche Zwecke (**Kryptolofen**). Wenn eine eckige Muffel innerhalb einer elektrisch geheizten kleinstückigen Masse, z. B. Kryptol liegt, so werden die Ecken mit der Zeit korrodiert, weil in ihrer Nähe am meisten Wärme erzeugt wird. Um das zu verhindern, schlägt die vorliegende Erfindung vor, die Ecken mit passenden Körpern aus besser leitendem Material, z. B. Kohle, zu umkleiden. H. D.

Klewe & Co., G. m. b. H., Dresden. D. R.-P. Nr. 173786, Kl. 21h. Patentiert vom 12. 11. 05 ab, ausgegeben am 14. 7. 06. Selbsttätige, unter dem Einfluss der Ofenhitze mittels Schmelzsicherung wirkende Stromausschaltvorrichtung für elektrische **Oefen** und dergl. Gebräuchlich ist eine Anordnung, dass der die Schmelzsicherung bildende Draht zwischen zwei Pt- oder $PtIr$-Drähten angebracht wird und das Ganze in den Ofen geschoben wird. Dabei passiert es leicht, dass der haltende Draht sich mit dem schmelzenden Draht legiert, wodurch eine kostspielige Reinigung nötig wird. Erfinder führt deshalb den Schmelzdraht quer durch den Ofen oder durch einen Ansatz des Ofenraumes hindurch. H. D.

Otto Frick-Saltsjöbaden. D. R.-P. Nr. 173247, Kl. 21h. Patentiert vom 15. 10. 04 ab, ausgegeben

am 6. 7. 06. Verfahren und Einrichtung zum Verhütten, Schmelzen u. s. w. mittels elektrischer **Transformatoröfen.** Bei Verhüttung, Schmelzung und dergl. mittels elektrischer Transformatoröfen arbeitete man bisher im allgemeinen derart, dass sowohl das eigentliche Schmelzen der Hauptbestandteile der Beschickung als die nachherige Behandlung, d. h. das Raffinieren, das Zusetzen besonderer Stoffe oder Verbindungen, um dem Schmelzprodukt besondere Eigenschaften zu erteilen u. s. w., in ein und demselben Ofen ausgeführt wurde, wobei sowohl die zu schmelzenden Stoffe als die schon vorgenommen wird, und einem grösseren, in dem die Nachbehandlung geschieht. Wenn das Ganze 15 Tonnen Beschickung aufnehmen soll, so braucht der kleinere Ofen nur 1 Tonne aufzunehmen. Die Leitungen und Stromerzeuger brauchen dann nur dem zweifachen Wert der wirklichen Leitung zu entsprechen. Ein weiterer Vorteil ist, dass es leicht ist, beide Oefen ohne Demontierung nacheinander für Produkte verschiedener Zusammensetzung zu gebrauchen. Man muss den Kern und die primäre Spule des kleineren Ofens derart berechnen, dass eine höhere effektive Spannung in dessen Bade erzeugt

Fig. 243.

Fig. 244.

geschmolzene Masse einen einzigen Leiter etwa konstanten Querschnitts bildeten. Das Schmelzen verzehrt dabei die Hauptmenge der Energie, das nachherige Behandeln die Hauptmenge der Zeit. Um viel Material in einer Beschickung verarbeiten zu können, muss man dem Schmelzbade einen grossen Querschnitt geben, aber mit dem Querschnitt steigt auch der Verlust durch Selbstinduktion und Phasenverschiebung. Bei einem Ofen von 15 Tonnen Stahl pro Beschickung muss man, wie die Patentschrift ausrechnet, die Primärspule des Ofens, die Leitungen und den Stromerzeuger fünfmal so gross wählen, als der Leistung des Ofens entspricht. Erfinder zerteilt deshalb den Ofen in zwei, einen kleineren, in welchem die Schmelzung, die 90 % der Energie verbraucht, wird, sowie dass der grössere Teil der ganzen Leistung von diesem Ofen trotz des grösseren Widerstandes des Bades aufgenommen wird, während anderseits der Eisenkern und die Primärspule des grösseren Ofens derart angepasst werden, dass dessen Bad lediglich eine verhältnismässig kleine Energiemenge aufnimmt. Demgemäss weist die Primärspule des mit kleiner Beschickung arbeitenden Ofens eine kleinere Anzahl Drahtwindungen, das Magnetgestell einen grösseren Querschnitt auf als beim Ofen mit grösserer Beschickung. Fig. 243 u. 244 zeigen Querschnitt und Aufsicht des Ofens. *1* ist der kleinere Ofen für die Schmelzung, aus dem das Schmelzprodukt kontinuierlich abfliesst, *2*, der grössere Ofen, dient als Raffinierungsofen und Sammelbassin, *3* und *4* sind

Mauerwerk aus feuerfestem Material, *5* und *6* die ringförmigen Tiegel, *7* und *8* die Primärspulen, *9* und *10* die Eisenkerne. H. D.

Chemische Fabrik Rhenania und Fritz Projahn-Stolberg. D. R.-P. Nr. 173239, Kl. 12i. Patentiert vom 12. 6. 04 ab, ausgegeben am 7. 7. 06. Verfahren zur Gewinnung von **Schwefel aus Schwefelwasserstoff** oder solchen enthaltenden Gasgemischen. Man gewinnt S aus H_2S oder aus $H_2S + SO_2$, indem man das Gas über Raseneisenerz als Kontaktmasse im Clausofen leitet. Entweder leitet man die Gase von unten nach oben, und dann ist eine hohe Temperatur erforderlich; um das Zusammenschmelzen des Eisensulfids zu verhindern, hat man Zuschlag von Tonerde empfohlen; dass Bauxit allein als Kontaktmasse ausreicht, hat man dabei aber nicht gemerkt, weil die Kontaktwirkung desselben bei hoher Temperatur verschwindet. Oder man hat die Gase von oben nach unten durch den Ofen geleitet, dann war keine so hohe Temperatur erforderlich, und man liess die Tonerde als überflüssig fort. Bei beiden Arbeitsweisen sind Verluste vorhanden, denn von einem 300 g S pro Kubikmeter enthaltenden Gasgemisch bleiben 43 bis 45 g S in den Abgasen, die ausserdem noch zur Unschädlichmachung besonderer Anlagen bedürfen. Die Erfinder fanden nun, dass Bauxit allein ein besseres Kontaktmittel ist als Rasenerz, in dem obigen Beispiel blieben z. B. nur 19 bis 22 g S in 1 cbm der Abgase, wenn der Clausofen mit Bauxit beschickt war. Weitere Vorteile des Bauxits sind seine festere Struktur, so dass er besser zerkleinert werden kann, ohne zu Staub zu zerfallen, und die Tatsache, dass ein Vorwärmen des Ofens nicht nötig ist. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 9. August 1906:

1 b. Z. 4628. Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzen und anderem Gut mittels eines durch ein Magnetfeld geführten magnetisierbaren Rostes. A. Zöller, Bonn a. Rh. 22. 8. 05.

12i. V. 6072. Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen. Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 19. 6. 05.

12i. V. 6343. Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen; Zus. z. Anm. V. 6072. Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 26. 8. 05.

40a. A. 11985. Kupferbessemerofen. C. M. Allen, Butte, Silverbow, Montana, V. St. A. 22. 4. 05.

40a. F. 19777. Verfahren und Vorrichtung zum mechanischen Beschicken von kalten oder erhitzten Tiegeln, Retorten und dergl. mittels Pressluft. Fonderies & Laminoirs de Biache Saint Vaast Société Anonyme, Paris. 6. 2. 05.

40a. K. 27402. Verfahren zur Darstellung von Metallen, Metalloïden oder Legierungen derselben miteinander und mit Aluminium aus Gemengen von Aluminium mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen derjenigen Elemente, welche nach dem Aluminiumthermit-Verfahren von Goldschmidt in einheitlicher regulinischer Form nicht darstellbar sind. K. A. Kühne, Dresden. 20. 5. 04.

40a. Z. 4684. Verfahren der Zinkoxydgewinnung im Flammofen. Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 8. 11. 05.

Vom 13 August 1906:

12e. B. 40622. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen, Luft oder Dämpfen mittels Flüssigkeit im Gegenstrom. W. Bliemeister, Duisburg. 31. 7. 05

12i. H. 33778. Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus atmosphärischer Luft oder anderen Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Lichtbogens. D. Helbig, Rom. 12. 9. 04.

12i. W. 23852. Verfahren zur Darstellung von saurem Natriumpercarbonat. E. Merck, Darmstadt. 2. 2. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 13. August 1906:

40a. 175436. Verfahren zur Entschwefelung von Schwefelerzen und schwefelhaltigen Hüttenerzeugnissen. A. D. Carmichael, Broken Hill, Austr. 6. 9. 01.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN.

78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart vom 16. bis 22. September 1906.

Allgemeines Programm.

Sonntag, den 16. September, vormittags 10 Uhr: Sitzungen des Vorstandes. Abends 8½ Uhr: Begrüssungsabend in der Liederhalle.

Montag, den 17. September, vormittags 9½ Uhr: Erste allgemeine Versammlung im Festsaal der Liederhalle. Ansprachen. Vorträge. Nachmittags 3 Uhr: Konstituierung der Abteilungen. Abteilungssitzungen. Abends 8 Uhr: Gartenkonzert in den Kuranlagen von Cannstatt.

Dienstag, den 18. September, vor- und nachmittags: Sitzungen der einzelnen Abteilungen und gemeinschaftliche Sitzungen mehrerer Abteilungen. Abends 7 Uhr: Festmahl in der Liederhalle.

Mittwoch, den 19. September, vor- und nachmittags: Sitzungen der einzelnen Abteilungen und gemeinschaftliche Sitzungen mehrerer Abteilungen. Abends: Festvorstellung in den beiden königlichen Theatern.

Donnerstag, den 20. September, morgens 8½ Uhr: Geschäftssitzung in der Liederhalle (Wahl des Versammlungsortes für 1907, der Geschäftsführer für 1907, Neuwahlen in den Vorstand und den wissenschaftlichen Ausschuss, Kassenbericht). Vormittags 10 Uhr:

Gemeinschaftliche Sitzung der beiden Hauptgruppen im Festsaal der Liederhalle. Vorträge. Nachmittags 3 Uhr: Einzelsitzungen der beiden Hauptgruppen (der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe im grossen Saal des Museums). Vorträge. Abends 8 Uhr: Empfang auf dem Rathaus, veranstaltet von der Stadtverwaltung.

Freitag, den 21. September, vormittags 10 Uhr: Zweite allgemeine Versammlung im Festsaale der Liederhalle. Vorträge. Nachmittags 3 Uhr: Abteilungssitzungen, bezw. Besichtigungen. Abends 8 Uhr: Konzert im Stadtgarten, veranstaltet von der Stadtgartengesellschaft.

Samstag, den 22. September: Tagesausflüge: 1. Nach Tübingen, Hohenzollern; 2. Lichtenstein, Reutlingen, Tübingen; 3. Hohenneuffen, Heidengraben und Urach.

Allgemeine Versammlungen.

Montag, den 17. September, vormittags $9\frac{1}{2}$ Uhr: A. Gutzmer-Halle: Bericht der Unterrichtskommission deutscher Naturforscher und Aerzte. Th. Lipps-München: Naturwissenschaft und Weltanschauung.

Freitag, den 21. September, vormittags 10 Uhr: Bälz-Stuttgart: Die Besessenheit und verwandte Zustände auf Gruud eigener Beobachtungen. J. Loeb-Berkeley-California: Ueber künstliche Parthenogenese. A. Penck-Berlin: Südafrika und Sambesifälle (mit Lichtbildern).

Gesamtsitzung beider Hauptgruppen.

Donnerstag, den 20. September, vormittags 10 Uhr: Korschelt-Marburg: Regeneration und Transplantation im Tierreich. Spemann-Würzburg: Embryonale Transplantation. Garré-Breslau: Transplantationen in der Chirurgie.

Naturwissenschaftliche Hauptgruppe.

Gesamtsitzung Donnerstag, den 20. September, nachmittags 3 Uhr: 1. Zsigmondy-Jena: Ueber Kolloïdchemie mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloïde. 2. Pauli-Wien: Beziehungen der Kolloïdchemie zur Physiologie.

Gemeinschaftliche Sitzungen mehrerer Abteilungen.

Abteilungen 2 und 4. Referat: H. Kauffmann-Stuttgart: Farbe und chemische Konstitution. 1. Coehn-Göttingen: Ueber elektrolytische Gasentwicklung, mit Demonstrationen. 2. v. Kowalsky-Freiburg, Schweiz: Vorgänge bei der disruptiven Entladung in Luft. 3. Müller-Mülhausen i. Els.: Optische und elektrische Messungen an der Grenzschicht Metall-Elektrolyt nach Versuchen von Königsberger und Müller. 4. Trautz-Freiburg i. Br.: Beiträge zur Photochemie, mit Demonstrationen. 5. Wedekind-Tübingen: a) Magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen nebst Versuchen zur Beschaffung und Untersuchung von kompaktem Material; b) Ueber eine mit grüner Chemielumineszenz verbundene Reaktion.

Abteilungen 2, 3 und 6. Graf v. Zeppelin-Stuttgart: Ueber motorische Luftschiffahrt.

Abteilungssitzungen.

1. Abteilung: **a) Mathematik.**
(Gemeinschaftlich mit der Deutschen Mathematiker-Vereinigung.)

9. Mehmke-Stuttgart: a) Ueber neue Mechanismen zur Lösung von Aufgaben der Dynamik, mit Anwendung auf die mechanische Integration von Differentialgleichungen zweiter und höherer Ordnung und von Systemen solcher; b) Ueber neue Anwendungen der Rolle auf das Zeichnen verschiedener Klassen von Kurven und auf die Ausführung von Berührungstransformationen. 11. Minkowski-Göttingen: Ueber ein noch zu bestimmendes Thema aus der theoretischen Physik. 14. Runge-Göttingen: Ueber graphische Lösung von Differentialgleichungen. 19. Wagenmann-Stuttgart: Mathematische Theorie des Entwicklungsgedankens.

b) Astronomie und Geodäsie.

4. Kübler-Esslingen: Das Gleichgewichtsverhältnis der Materie zum Weltraum und die dadurch bedingte stufenweise Entwicklung.

Die Abteilung ladet ein für Gruppe a: die Abteilungen 2, 3, 7 und 12 zu den Vorträgen 9, 14, die Abteilungen 2 und 3 zu dem Vortrag 11. Für Gruppe b: die Abteilungen 2, 3 und 7 zu sämtlichen Vorträgen dieser Gruppe.

2 Abteilung: **Physik, einschliesslich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.**

1. Archenhold-Berlin: Ueber die Registrierung einer Selenzelle während der totalen Sonnenfinsternis am 30 August 1905 in Burgos in Spanien. 2. Bruger-Frankfurt a. M.: Ueber ein registrierendes elektrisches Widerstandsthermometer, welches auch für graphische Aufzeichnung von Fiebertemperaturen verwendbar ist. 3. Fischer-München: Erfahrungen über Herstellung tiefster Temperaturen und Messungen auf diesem Gebiet. 4. Grimschl-Hamburg: Vorlesungsversuche zur Bestimmung des Verhältnisses der Lichtgeschwindigkeiten in verschiedenen Medien. 5. Grunmach-Berlin: Ueber Widerstandsänderungen im magnetischen Feld, nach gemeinsam mit Dr. Franz Weidert ausgeführten Versuchen. 7. Lehmann-Karlsruhe: Die Gestaltungskraft fliessender Kristalle. 8. Looser-Essen: a) Vorführung eines Taupunktapparates; b) Einige Versuche über strahlende Wärme. 10. Meyer-Freiburg i. Br.: Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen nach Versuchen von F. Himstedt und G. Meyer. 12. Pictet-Berlin: Die Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff durch Destillation und Rektifikation der flüssigen Luft, nebst ihrer technischen Verwertung. 13. Planck-Berlin: Die Kaufmannschen Messungen der Ablenkbarkeit der β-Strahlen in ihrer Bedeutung für die Dynamik der Elektronen. 14. Precht-Hannover: Energie der α- und β-Strahlung des Radium. 15 Sommerfeldt-Tübingen: Beobachtung an optisch aktiven Kristallen. 16. Steffens-Hamburg: Ueber ein achsenloses Haarhygrometer. 17. Voigt-Göttingen: Einige Fragen der Kristallphysik. 18. Wien-Danzig und Zenneck-Braunschweig: Verwendung des Teleobjektivs bei Spektralaufnahmen und Anwendung auf den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. 19. Witte-Wolfenbüttel: Ueber den gegenwärtigen Stand der Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen. 20. Hallwachs-Dresden: Ueber die lichtelektrische Ermüdung. 21. Füchtbauer-Würzburg: Ueber die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen.

Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 3 zu den Vorträgen 3 11, 12; die Abteilung 6 zu den Vorträgen 1, 6, 8, 16; die Abteilung 8 zu dem Vortrag 15; die Abteilung 12 zu dem Vortrag 4.

3. Abteilung: **Angewandte Mathematik und Physik (Ingenieurwissenschaften einschliesslich Elektrotechnik).**

2. Hornauer-Cannstatt: Ueber Oscillographen (zum selbsttätigen Aufzeichnen rasch verlaufender Bewegungen, speziell elektrischer Ströme). 3. Prandtl-Göttingen: Neue Untersuchungen über die strömende Bewegung der Gase. 5. Thilo-Riga: Luftdruckmesser im Tierreiche. 7. Graf v. Zeppelin-Stuttgart: Ueber motorische Luftschiffahrt (gemeinsam mit Abteilung 2 und 6).

Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 1 zu dem Vortrag 3; die Abteilung 2 zu dem Vortrag 3; die Abteilung 16 zu dem Vortrag 2.

4. Abteilung: **Chemie einschliesslich Elektrochemie.**

1. Abegg-Breslau: Ueber das Lösungsvermögen der Alkalisulfide für Schwermetallsulfide (Komplex-

bildung der Schwefelionen). 2. Anschütz-Bonn: Ueber die Estersäuren der Mesaconsäure und die Konstitution der Citraconsäure. 3. Bauer-Stuttgart: Ueber die Addition von Brom an Aethylenbindung. 5. Bistrzycki-Freiburg, Schweiz: Ueber Kondensations-Anomalien. 7. Bucherer-Dresden: Ueber die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf organische Verbindungen. 8. Decker-Genf: a) Ueber Oxoniumsynthesen; b) Ueber die Zusammensetzung der Naphtensäuren des Bakuschen Erdöls. 9. Doelter-Graz: Ueber die Anwendung der Phasenregel bei der Bildung von Silikaten. 10. Engler-Karlsruhe: Petrolbildung in ihrer Beziehung zur optischen Aktivität. 11. Klages-Heidelberg: Ueber die Reduktion partiell hydrierter Benzole. 12. Kötz-Göttingen: Ueber die Cyclopropangruppe. 13. E. von Meyer-Dresden: Umwandlungen dimolekularer Nitrile in cyklische Verbindungen, besonders in Pyridinderivate. 14. Meyer-Breslau: Ueber das Atomgewicht des Silbers. 15. Müller-Mülhausen i. E.: a) Zur Systematik der Passivitätserscheinungen; b) Zur Bildung von Quarz und Silikaten aus wässriger Lösung (mit Demonstration) nach Versuchen von J. Königsberger und Wolfgang G. Müller. 16. Sachs-Berlin: Neue Anwendungen des Natriumamids in der organischen Chemie. 17. Schmidt-Stuttgart: Tautomerie-Erscheinungen beim Phenanthrenchinonmonoxim und seinen Substitutionsprodukten. 18. Scholl-Karlsruhe: Ueber Flavanthren und Synthesen hochmolekularer Ringsysteme. 19. Wedekind-Tübingen: Ueber natürliches Zirkonoxyd (Vorkommen, Eigenschaften, Zusammensetzung und Aufarbeitung). 20. Werner-Zürich: Ueber neue Fälle von Raumisomerie bei organischen Verbindungen. 21. Wieland-München: Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Azokörper. 22. Willstätter-Zürich: a) Zur Kenntnis des Chlorophylls; b) Ueber Anilinschwarz. 23. Sand-München: Ueber physikochemische Untersuchungen von Polymolybdaten und -chromaten.

Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 5a zu dem Vortrag 7; die Abteilung 8 zu den Vorträgen 10, 19; die Abteilungen 5b und 13 zu dem Vortrag 22.

5a. Abteilung: **Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.**

1. Bauer-Stuttgart: Ueber Natriumsuperoxydhydrat. 3. Jolles-Wien: Ueber den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte aus. 4. Pfungst-Frankfurt: Ueber die Verwendung von überhitztem Wasserdampf in chemischen Laboratorien, mit Demonstration der zur Ueberhitzung dienenden Apparate nach Dr. Pfungsts System.

Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 4 zu den Vorträgen 1, 3, 4.

5b. Abteilung: **Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.**

5. Pfeiffer-Breslau: Stickstoffbindung im Ackerboden. 8. Schneidewind-Halle a. S.: Ueber Enzyme. 11. Westhausser-Hohenheim: Ein Beitrag zur Kalk- und Magnesiabestimmung.

12. Abteilung: **Mathematischer und naturwissenschaftlicher Unterricht.**

1. Bretschneider-Stuttgart: Die Entwicklung des mathematischen Unterrichts an der Oberrealschule in Württemberg. 2. Haas-Stuttgart: Ueber graphische Darstellungen aus der höheren Analysis. 3. Haag-Stuttgart: Darstellung und Benennung regulärer Kristallkörper. 4. Müller-Uri-Braunschweig: Einige neue physikalische Demonstrationsapparate. 5. Reiff-Wetzlar: Demonstrationsvortrag zum Boyle-Mariotteschen Gesetz. 6. Wagenmann-Stuttgart: Die Einführung in das Gebiet der trigonometrischen Funktionen.

13. Abteilung: **Pharmazie und Pharmakognosie.**

1. Deussen-Leipzig: Zur Kenntnis der Flusssäure. 9. Rupp-Marburg: Ueber erweiterte Anwendungsmöglichkeiten der jodometrischen Titrieranalyse. 11. Schär-Strassburg: Ueber die Alkalinität der Pflanzenbasen und ihre Bedeutung bei chemischen und toxikologischen Arbeiten. 18. Weinland-Tübingen: Ueber Verbindungen des Chroms, in denen dieses fünfwertig auftritt.

BÜCHERSCHAU.

Handbuch der anorganischen Chemie. In vier Bänden. Unter Mitwirkung vieler Fachgenossen herausgegeben von Dr. **R. Abegg**, a. o. Professor an der Universität Breslau. Dritter Band, erste Abteilung. Verlag von S. Hirzel. Leipzig 1906. X u. 466 Seiten. Preis 17 Mk., geb. 19 Mk.

Vor etwa einem halben Jahre erschien als erste Lieferung des Abeggschen Handbuches des zweiten Bandes zweite Abteilung. Die Besprechung dieser bot dem Ref. Gelegenheit[1]), das ganze Unternehmen ausführlich zu würdigen und seine epochemachende Bedeutung hervorzuheben. Es wird deshalb genügen, unter Hinweis auf jene Besprechung an dieser Stelle auf die Besonderheiten der vorliegenden Lieferung einzugehen — doch soll zuvor noch ein das Ganze betreffender Punkt berührt werden.

Von mancher Seite ist es — wie es scheint, als Mangel — empfunden worden, dass das Handbuch „ganz in der Sprache der Ionier“ geschrieben sei. Hierdurch soll die Allgemeinverständlichkeit und Allgemeinbrauchbarkeit beeinträchtigt sein. Es mag und muss zugegeben werden, dass die erfolgreiche Benutzung des Handbuches gewisse Vorkenntnisse voraussetzt, dass nur derjenige den vollen Nutzen aus dem Gebrauche des Buches ziehen kann, der gewisse Kenntnisse nicht nur in der anorganischen Experimentalchemie und in der analytischen Chemie, sondern auch in der allgemeinen Chemie besitzt. Aber kann das ein Vorwurf gegen das Handbuch sein? Gewiss nicht. Es kann nur ein sehr berechtigter Vorwurf dagegen sein, dass vielerorts die Ausbildung der Chemiker in der allgemeinen Chemie immer noch weitgehend oder ganz vernachlässigt wird. Der junge Chemiker, der sein Wissen lediglich aus einem der üblichen Experimentalbilderbücher geschöpft hat, wie es z. B. das Erdmannsche ist, wird natürlich nicht den vollen Nutzen aus dem Abeggschen Buche ziehen können. Gerade so wenig, wie jemand, der das Kartenlesen nicht gelernt hat, den Messtischblättern der Königl. Preuss. Landesaufnahme all die unzähligen wertvollen Angaben entnehmen kann, welche diese Blätter dem Kundigen bieten. Aber wird ein Verständiger deshalb diese Karten tadeln? Für das Sonntagspublikum haben ja Kissling und Straube die bekannten bunten Karten herausgegeben, bei welchen ebenfalls der Mangel an Gediegenheit und Tiefe glücklich bemäntelt wird durch das, was zunächst ins Auge fällt.

Doch nun zurück zu der vorliegenden Lieferung. Sie behandelt die Elemente der dritten Gruppe: Bor (S. 5 bis 53), Aluminium (S. 54 bis 128), Cerit- und Ytteriterden (S. 129 bis 361), Gallium (S. 362 bis 377), Indium (S. 378 bis 404) und Thallium (S. 405 bis 457), also Dinge, die zum Teil, wenn auch mit Unrecht, bisher immer recht stiefmütterlich behandelt worden sind. Es ist deshalb besonders verdienstlich, dass der Herausgeber für die schwierigsten Kapitel gerade immer die geeignetsten Bearbeiter zu gewinnen verstanden hat. Denn es gibt ja nur wenig Fachgenossen, welche die Chemie der „seltenen Erden“ so beherrschen, dass sie

---

1) Diese Zeitschrift **11**, 969 (1905).

erspriessliche Darstellungen der Einzelgebiete zu geben vermögen.

Die Atomgewichte der behandelten Elemente sind wieder von Bohuslav Brauner in sehr dankenswerter Weise und unter kritischer Besprechung der Grundlagen neu berechnet worden. Doch bietet gleich das Schlussresultat der Berechnung des Bor-Atomgewichtes willkommenen Anlass, auf einen wunden Punkt hinzudeuten. Brauner sagt hier nämlich:

„Das Atomgewicht des Bors nehmen wir .... zu

$$B = 11{,}0$$

an, mit einer Unsicherheit von mehreren Einheiten in der zweiten Dezimalstelle."

Hierin liegt ein Verstoss gegen den Grundsatz, dass alle Messungsresultate mit so viel Stellen angegeben werden müssen, als es der Genauigkeit der Messung entspricht, und zwar derart, dass die vorletzte Stelle als sicher, die letzte als unsicher gilt[1]). Es müsste deshalb hier heissen:

„Das Atomgewicht des Bors nehmen wir zu

$$B = 11{,}00$$

an, mit einer Unsicherheit von mehreren Einheiten in der zweiten Dezimalstelle."

Ich würde auf dieses bei Brauner ganz vereinzelt dastehende Versehen nicht eingegangen sein, wenn es nicht Gelegenheit böte, auch einmal öffentlich darauf hinzuweisen, dass der Arbeitsausschuss der internationalen Atomgewichtskommission **dauernd** gegen die angezogene Regel über die Angabe von Messungsresultaten verstösst, was um so bedauerlicher ist, als diese Kommission bezüglich des Gebrauches von Dezimalstellen bei Atomgewichtszahlen für die ganze chemische Welt vorbildlich sein sollte. Der Atomgewichtsausschuss sollte in dieser Richtung erzieherisch auf die Berufsgenossen einwirken. Dieser Ausschuss liefert die Zahlen, auf welche der Chemiker seine Rechnungen aufbaut, und deshalb sollten diese grundlegenden Zahlen in aller erster Linie den mehrfach erwähnten Anforderungen genügen. Das ist aber bei der von der Kommission herausgegebenen Tabelle[2]) ganz und gar nicht der Fall; denn wenn angegeben ist $Cl = 35{,}45$ und $Na = 23{,}05$, so entspricht das dem Stande der Wissenschaft, indem hier tatsächlich die ersten Dezimalen als sicher, die zweiten als unsicher (um eine oder einige Einheiten) gelten müssen. Ebenso ist gerechtfertigt, dass Gadolinium mit 156 ohne Dezimale aufgeführt ist, denn es kann vielleicht auch 157 heissen müssen. Wenn nun aber die Tabelle aufführt $B = 11$ und $F = 19$, so ist das unbedingt irreführend. Denn es nimmt natürlich jedermann an, dass der maassgebende Atomgewichtsausschuss bei dem Bor und bei dem Fluor die Grundregel über die Angabe von Messungszahlen gerade so gut beachtet hat, als beim Chlor, Natrium, Gadolinium, Arsen, Yttrium u. s. w., dass der Ausschuss also der Ansicht Ausdruck geben wollte, die Atomgewichte von Bor und Fluor könnten wohl noch um eine ganze oder gar einige Einheiten unsicher sein.

Dass die Sache keineswegs nur von prinzipieller, sondern auch von hervorragend praktischer Bedeutung ist, ergibt sich sofort bei der Berechnung von Molekulargewichten und von Analysen. Setzt man Fluor = 19,05, wie es wohl gerechtfertigt ist, so bildet man sachgemäss:

$$\begin{array}{r} Na = 23{,}05 \\ F = 19{,}05 \\ \hline NaF = 42{,}10. \end{array}$$

Setzt man aber mit der Kommission $F = 19$, so muss man nach rechnerischen Regeln (siehe „Logar. Rechentafeln", S. 51) bilden:

$$\begin{array}{r} Na = 23.05 \\ F = 19 \\ \hline NaF = 42, \end{array}$$

was den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht.

Ref. hat im Interesse seiner Rechentafeln schon vor $1^1/_2$ Jahren den Ausschuss der internationalen Kommission gebeten, der Dezimalstellenfrage die gebührende Beachtung zu schenken[1]) — leider ohne jeden Erfolg. Im Januar dieses Jahres hat er diese Bitte wiederholt. Vielleicht wird diese Bitte durch diesen nochmaligen Hinweis auf die Wichtigkeit der Sache unterstützt, zumal die trefflichen Bearbeitungen Brauners in dem Abeggschen Handbuch das Verständnis für die Angelegenheit wesentlich fördern dürften.

Das Bor und seine Verbindungen sind von Herz bearbeitet worden. Besonders wertvoll und interessant sind hier die Kapitel über Borsäuren, ihre Stärke und Hydrolyse ihrer Salze, ihre Anionen, Dehydration, Selbstkomplexbildung und Komplexbildung mit anderen Stoffen, die vom Herausgeber mit bearbeitet wurden. Die Angabe auf S. 18: Der Borwasserstoff „entspricht wesentlich der Formel:

$$\begin{array}{c} BH \\ / \quad \backslash \\ BH - BH \end{array}$$"

ist doch wohl irreführend, denn es liegt doch hier nur eine Vermutung vor, die zudem wenig mit der Angabe stimmt, die Gasdichte sei 19,36, während ein Gas, das „wesentlich" obiger Formel entspricht, die Gasdichte nahe 36 besitzen würde — von der „Konstitutionsfrage" ganz zu schweigen.

Aluminium wurde von Rohland, Russ und Abegg bearbeitet. Hier bietet besonders das Kapitel über „Tone" viel des Interessanten.

Bei den Elementen der „seltenen Erden", die von R. J. Meyer bearbeitet wurden, sind zunächst besonders hervorzuheben die zahlreichen Ausführungen über die Atomgewichtsbestimmungen von Brauner und die sehr lehrreichen Kapitel allgemeinen und zusammenfassenden Inhalts. Es findet sich da die ungeheuer umfangreiche, von der grossen Mehrzahl der Chemiker ganz unbeachtet gelassene Spezialliteratur der „seltenen Erden" zu trefflichen Uebersichten verarbeitet. Wenn man diese Uebersichten durchblättert und das hier Gebotene in Gedanken vergleicht mit dem, was in der vorhergehenden Lieferung, z. B. bei dem Calcium, geboten wurde, so fällt ein gewaltiger, durchgreifender Unterschied auf, der so gross ist, dass man zweifeln möchte, beide Lieferungen seien Teile eines und desselben Werkes. Hier, bei den seltenen Erden, finden wir fast nur Beschreibungen analytischer Trennungsmethoden, lange Diskussionen über die wahrscheinlichsten Atomgewichte, kurze Angaben über die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen, unendlich viel Tatsachenmaterial und Kleinarbeit mühseligster Art, wogegen die Verarbeitung der Tatsachen zu Erkenntnissen höherer Ordnung noch recht sehr zurücktritt. Ganz andere Eindrücke aber gewinnt man, wenn man auf den vorhergehenden Band zurückgreift und z. B. das durchblättert, was bei dem Calcium gebracht werden konnte. Hier gewinnt man den Eindruck, dass die wohl bekannten Verbindungen nicht nur um ihrer selbst willen angeführt wurden, sondern wesentlich auch, um zu zeigen, wie ihre in jeder Richtung durchforschten Eigenschaften das Material lieferten zum Bau der

1) Vergl. unter anderem des Ref. „Logarithmische Rechentafeln", S. 49 u. 57; Ostwald-Luther, „Physikochemische Messungen" u. s. w.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **48**, 136 (1906).

1) Durch das Mitglied des Ausschusses, Herrn Prof. Dr. Seubert.

Chemie als Wissenschaft. Es wird noch der Arbeit von Generationen bedürfen, ehe die Chemie der seltenen Erden bis zu dieser Höhe entwickelt ist.

Das Gallium und das Indium sind von Rudorf bearbeitet worden, das den Schluss machende Thallium von R. J. Meyer.

An allen Punkten des Buches macht sich das Streben vorteilhaft bemerkbar, das in der Literatur vorhandene Material nach Möglichkeit kritisch verarbeitet zu bringen, und hierdurch wird das Werk besonders wertvoll. Alle Fachgenossen werden deshalb die Ankündigung mit Freude gelesen haben, dass wir schon in zwei Jahren die Beendigung der Ausgabe erwarten dürfen. F. W. Küster.

SPRECHSAAL.

Berichtigung zu dem Vortrag Abegg-Pick.

Auf S. 592, Spalte 2, Z. 9 v. u. ist zu lesen **0,34** Volt statt 0,27 Volt. Abegg.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Leoben. Der o. Professor für Eisenhüttenkunde Dr. von Ehrenwert wurde zum Ehrenmitglied des Iron and Steel Institute ernannt.

München (Technische Hochschule). Lehraufträge erhielten Dr. M. Kutter für Mathematik, Dr. J. Hofer für analytische Chemie.

Rostock. Der Privatdozent für Chemie Dr. F. Kunckell erhielt den Titel Professor.

Wien (Universität). Dr. M. Koch habilitierte sich für organische Chemie. — (Akademie der Wissenschaften.) Prof. Dr. E. Ludwig (medizinische Chemie) wurde zum ordentlichen und Prof. Dr. J. Herzig (Chemie) zum korrespondierenden Mitgliede ernannt.

Vorlesungen über Elektrochemie und physikalische Chemie auf deutschsprachigen Hochschulen, W.-S. 1906/07 [1].

Berlin (Universität). Rosenheim: Theoretische Grundlagen der analytischen Chemie. — Nernst: Physikalische Chemie; Theorie der galvanischen Elemente. — Nernst und Marckwald: Anorganisch-chemisches Praktikum. — Nernst und N. N.: Physikochemisches Praktikum. — van't Hoff: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie. — Löb: Elektrochemie der organischen Verbindungen; physikalische Chemie für Biologen und Mediziner. — Meyer: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung. — Byk: Chemische Optik; Photochemie. — Fischer: Grundzüge der Elektrochemie. — Scheffer: Angewandte wissenschaftliche Photographie. — Bergell: Ueber Fermente.

Erlangen (Universität). Busch, Jordis und Gutbier: Kolloquium. — Henrich: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege. — Jordis: Ausgewählte Kapitel der anorganischen Chemie; Einführung in die physikalische Chemie; elektrochemische Praktika. — Gutbier: Entwicklung der modernen Chemie.

Freiburg, Schweiz (Universität). Gockel: Physikalische Chemie I.

Hannover (Technische Hochschule). Jänecke: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, besonders Chemie. — Ost: Uebungen in der Elektroanalyse. — Rinne: Petrographie und Metallographie. — Heim: Grundzüge der technischen Elektrolyse; elektrolytische Uebungen.

Heidelberg (Universität). Kalähne: Entladung der Elektrizität in Gasen und Radioaktivität. — Bredig: Einführung in die physikalische Chemie und ihre Messmethoden; chemische Gleichgewichte; theoretische Uebungen in physikalischer Chemie. — Mohr: Stereochemie. — Ebler: Spektralanalyse.

Jena (Universität). Wolff: Elektrolyse und elektrolytisches Praktikum. — Gaenge: Chemische Untersuchungen mittels optischer Hilfsmittel.

Kiel (Universität). Biltz: Einführung in die physikalische Chemie. — Prenner: Einführung in die Elektrochemie.

Münster (Universität). Heydweiller, Konen und Thiel: Physikalisches und chemisches Kolloquium. — Thiel: Elektrochemie (physikalische Chemie II).

Strassburg (Universität). Kohlschütter: Uebung in physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden.

Tübingen (Universität). Wedekind: Theoretische und physikalische Chemie in elementarer Form; physikochemische Uebungen.

Zürich (Polytechnische Schule). Berl: Theorie chemisch-technischer Prozesse. — Constam: Thermochemie. — Kaufler: Physikochemische Rechenübungen. — Kunz: Elektronentheorie. — Lorenz: Allgemeine Elektrochemie; elektrochemische Praktika für Anfänger und Geübtere; physikalische Chemie II: physikalisch-chemische Praktika für Anfänger und Geübtere.

1) Wir bitten die Fachgenossen, die Zusendung von Vorlesungsverzeichnissen an Dr. H. Danneel, Friedrichshagen, baldmöglichst zu veranlassen. (Inzwischen von Berlin, Technische Hochschule, und Darmstadt eingelaufen.) Red.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 184. Fahlberg, jetzt Nassau a. d. Lahn.
„ 935. Löwenstein, jetzt Nürnberg, postlagernd.
„ 970. Brill, jetzt Wien II, Taborstrasse 71.
„ 1078. Novotny, jetzt Chotebor-Samota (Böhmen).
„ 1130. Schlesinger, jetzt Berlin W. 50, Geisbergstrasse 31, II.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 31. August 1906. Nr. 35. (S. 665—680.)

ELEKTROLYSE VON KALIUMNITRAT.

(Ausgeführt durch Ch. Couchet und R. C. Schlosser.)

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Professor *Duparc* in Genf.

Wenn man Kaliumnitrat mittels Gleich- oder Wechselstrom in geschmolzenem Zustande zwischen verschiedenen Elektroden elektrolysiert, so beobachtet man:

1. Reduktion des Nitrates zu Nitrit unter gleichzeitiger Bildung von Alkalioxyd in stark variierender Menge, je nach der Art der angewandten Elektroden.

2. Bei Anwendung metallischer Elektroden hat man neben obigen Reaktionen Oxydbildung des betreffenden Metalles. Für Eisen- und Aluminiumelektroden des weiteren die Bildung von Ferraten und Aluminaten.

Wir machten uns zur Aufgabe, Nitrit darzustellen, und erhielten mit Graphitelektroden die beste Ausbeute. Metallelektroden gaben uns zum Nachteil der Nitritausbeute ziemlich viel Alkalioxyd. Das Verhältnis von Nitrit zu Alkalioxyd wechselt je nach der Natur der Metallelektroden.

Die Ausbeute an Nitrit nimmt mit folgenden Metallen in nachstehender Reihenfolge ab: *Fe, Cu, Ni*, während die Bildung an Alkalioxyd zunimmt.

Wir haben mit Graphitelektroden folgende Experimente ausgeführt:

I. In Funktion der Temperatur (Stromdichte und Zeit konstant).

II. In Funktion der Stromdichte (Temperatur und Zeit konstant).

III. In Funktion der Zeit (Stromdichte und Temperatur konstant).

IV. Untersuchung der Gase an der Anode.

I. In Funktion der Temperatur.

a) Mit Gleichstrom (5 Amp. während 1 Stunde).

Die Versuche wurden von 340° an gemacht und von 20 zu 20° bis 500° wiederholt. Die Ausbeute an Nitrit nimmt gleichmässig zu,

mit 340° hat man 7,21% KNO_2
und „ 500° „ „ 56,60% KNO_2.

Die Alkalioxyde geben uns eine bis 440° fast horizontal verlaufende Kurve, die alsdann bis 500° langsam ansteigt.

Bei 340° erhält man 1,37% K_2O,
„ 440° „ „ 1,19% K_2O,
„ 500° „ „ 3,87% K_2O.

Die gleichen Kurven, mit grösserer Stromdichte, 10 Amp., wiederholt, verlaufen weniger gleichmässig. Für Nitrit steigt sie zwischen 400 und 440° stark an.

Bei 340° erhielten wir 16,5% KNO_2,
„ 400° „ „ 26,8% KNO_2,
„ 440° „ „ 66,2% KNO_2,
„ 480° „ „ 75,6% KNO_2.

Für das Alkalioxyd ist sie bis 460° fast horizontal und steigt hernach rasch an.

Bei 340° haben wir 2,75%,
„ 460° „ „ 2,90%,
„ 480° „ „ 7,20% erhalten.

b) Mit Wechselstrom (47 Perioden).

(Gleiche Versuchsbedingung wie oben.)

Mit 5 Amp. steigt die Kurve bis 460° nur wenig, bis 480° etwas stärker, dann bis 500° rasch an.

Bei 360° erhält man 2,13% KNO_2,
„ 460° „ „ 3,30% KNO_2,
„ 480° „ „ 5,73% KNO_2;
„ 500° „ „ 23,83% KNO_2.

Die Kurve des Alkalimetalles ist derjenigen des Nitrits ähnlich, sie steigt von 480° ab stark an.

Bei 340° erhält man 0,13% K_2O,
„ 460° „ „ 0,49% K_2O,
„ 480° „ „ 1,05% K_2O,
„ 500° „ „ 4,78% K_2O.

Mit 10 Amp. verläuft die Kurve des Nitrits, sowie diejenige des Alkalimetalles etwas weniger gleichmässig.

Bei 340° erhält man 10,30% KNO_2 mit 0,47% K_2O,
„ 500° „ „ 21,90% KNO_2 „ 3,72% K_2O.

II. In Funktion der Stromdichte.

(Versuchsdauer 1 Stunde, Temperatur konstant.)
Elektrodenfläche 5,0 qcm.

a) Mit Gleichstrom.

Die Versuche wurden mit 5 Amp. begonnen und die Stromstärke bis zu 20 Amp. um je drei Einheiten erhöht. Mit einer konstanten Temperatur von 380° nimmt die Ausbeute an Nitrit gleichmässig zu.

Mit 5 Amp. erhalten wir 15,16% KNO_2,
„ 11 „ „ „ 30,88% KNO_2,
„ 17 „ „ „ 54,10% KNO_2.

Ebenso verhält sich das Alkali.

Mit 5 Amp. erhält man 1,39% K_2O,
„ 11 „ „ „ 2,90% K_2O,
„ 17 „ „ „ 3,68% K_2O.

Die gleichen Versuche, unter obigen Bedingungen mit einer konstanten Temperatur von

440^0 ausgeführt, geben uns für die Nitritausbeute eine der für 380^0 erhaltenen ähnliche Kurve.

Die Ausbeute an Nitrit ist jedoch bedeutend grösser.

Mit 5 Amp. erhält man 39,7% KNO_2,
„ 11 „ „ „ 79,2% KNO_2,
„ 14 „ „ „ 87,4% KNO_2.

Die Kurve des Alkali steigt erst leicht von 5 bis 8 Amp., dann stärker bis 11 Amp. und wiederum langsamer zwischen 11 und 14 Amp.

Mit 5 Amp. erhält man 1,08% K_2O,
„ 8 „ „ „ 1,98% K_2O,
„ 11 „ „ „ 3,25% K_2O,
„ 14 „ „ „ 3,30% K_2O.

b) Mit Wechselstrom.

Unter gleichen Versuchsbedingungen, für eine konstante Temperatur von 380^0 steigt die Ausbeute an Nitrit gleichmässig an.

Mit 5 Amp. erhält man 2,35% KNO_2,
„ 11 „ „ „ 12,74% KNO_2,
„ 20 „ „ „ 46,70% KNO_2.

Für die gleiche Temperatur geben uns die Alkalioxydausbeuten:

Mit 5 Amp. 0,12% K_2O,
„ 11 „ 0,68% K_2O,
„ 20 „ 2,15% K_2O.

Für eine konstante Temperatur von 440^0 verläuft die Kurve der Nitrite fast parallel derjenigen von 380^0. Von 17 Amp. ab ist sie jedoch etwas weniger regelmässig.

Für 5 Amp. erhält man 4,3% KNO_2,
„ 11 „ „ „ 13,53% KNO_2,
„ 17 „ „ „ 47,60% KNO_2,
„ 20 „ „ „ 52,06% KNO_2.

Die Kurve des Alkalioxydes ist bei dieser Temperatur ziemlich unregelmässig.

Für 5 Amp. erhält man 0,63% K_2O,
„ 8 „ „ „ 3,70% K_2O,
„ 11 „ „ „ 1,90% K_2O,
„ 14 „ „ „ 2,13% K_2O,
„ 17 „ „ „ 2,80% K_2O,
„ 20 „ „ „ 5,03% K_2O.

III. In Funktion der Zeit.

Die Versuche wurden für 5, 8 und 11 Amp. bei 380^0 während 60, 120, 180 und 240 Minuten ausgeführt.

a) Mit Gleichstrom.

Stromstärke 5 Amp.

Wir haben nach:

60 Minuten 15,16% KNO_2 und 1,39% K_2O,
120 „ 27,85% KNO_2 „ 2,46% K_2O,
180 „ 56,26% KNO_2 „ 2,48% K_2O,
240 „ 60,82% KNO_2 „ 4,82% K_2O.

Stromstärke 8 Amp.

60 Minuten 22,35% KNO_2 und 2,48% K_2O,
120 „ 43,10% KNO_2 „ 3,26% K_2O,
180 „ 52,91% KNO_2 „ 5,59% K_2O.

Stromstärke 11 Amp.

60 Minuten 30,80% KNO_2 und 2,80% K_2O,
120 „ 54,04% KNO_2 „ 5,79% K_2O.

b) Mit Wechselstrom.

Stromstärke 5 Amp.

60 Minuten 2,35% KNO_2 und 0,12% K_2O,
120 „ 2,14% KNO_2 „ 0,19% K_2O,
180 „ 4,06% KNO_2 „ 0,24% K_2O,
240 „ 5,27% KNO_2 „ 0,51% K_2O,
300 „ 7,09% KOO_2 „ 0,69% K_2O.

Stromstärke 8 Amp.

60 Minuten 5,96% KNO_2 und 0,32% K_2O,
120 „ 7,51% KNO_2 „ 0,58% K_2O,
180 „ 12,77% KNO_2 „ 1,42% K_2O,
240 „ 29,64% KNO_2 „ 3,04% K_2O

Stromstärke 11 Amp.

60 Minuten 12,74% KNO_2 und 0,64% K_2O,
120 „ 20,79% KNO_2 „ 2,03% K_2O,
180 „ 49,84% KNO_2 „ 4,06% K_2O,
240 „ 69,60% KNO_2 „ 6,72% K_2O.

IV. Analyse der Anodengase.

Analyse der während einer Stunde aufgefangenen Gase.

CO_2	76,2%
CO	4,3%
O	9,3%
NO	10,2%

Analyse der während der ersten Viertelstunde aufgefangenen Gase.

CO_2	80,5%
CO	3,0%
O	4,0%
NO	12,5%

Analyse der während der zweiten Viertelstunde aufgefangenen Gase.

CO_2	73,0%
CO	3,0%
O	8,5%
NO	15,5%

Analyse der während der dritten Viertelstunde aufgefangenen Gase.

CO_2	83,1%
CO	3,5%
O	8,9%
NO	4,5%

Analyse der während der vierten Viertelstunde aufgefangenen Gase.

CO_2	80,0%
CO	4,5%
O	10,0%
NO	5,5%

(Eingegangen: 1. August.)

EIN EINFACHES KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN DARSTELLUNG VON KALIUMCHLORAT.

Von *A. Wallach.*

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Zur Chloratgewinnung durch Elektrolyse von Chloriden bedient man sich bekanntlich in der Praxis entweder des kontinuierlichen oder des diskontinuierlichen Verfahrens. Im ersten Falle wird, ohne die Elektrolyse zu unterbrechen, eine gewisse Menge Flüssigkeit andauernd oder in bestimmten Zwischenräumen abgelassen, dieselbe von Chlorat befreit und nach Ersatz des verbrauchten Chlorids zur Elektrolyse zurückgeführt. Im zweiten Falle wird die Elektrolyse unterbrochen, nachdem der Elektrolyt einen bestimmten Gehalt an Chlorat erlangt hat, die Flüssigkeit abgelassen und abgekühlt, wobei das Chlorat auskristallisiert, und die Mutterlauge, nachdem man sie von neuem an Chlorid angereichert hat, zur Elektrolyse zurückgegeben.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Le Blanc versuchte ich, den Prozess der kontinuierlichen Elektrolyse zu vereinfachen, was auch gelang, unter Erzielung einer beinahe theoretischen Stromausbeute.

Zuerst stellte ich die Bedingungen fest, welche eine gute Stromausbeute ermöglichen, wobei mir die Untersuchungen von Foerster[1]) zu statten kamen.

Als Elektrolyt diente eine anfangs neutrale, 25prozentige Chlorkaliumlösung mit einem Zusatz von 0,2 g Kaliumbichromat auf 100 ccm Flüssigkeit. Allmählich wurden ihm in verschiedenen Zeitintervallen, die von der Geschwindigkeit der Hypochloritbildung, also von der angewandten Stromstärke, abhängig waren, insgesamt 0,8 ccm konzentrierter Salzsäure pro 100 ccm Flüssigkeit zugefügt.

Die Stromdichte betrug 0,15 Amp/qcm Oberfläche[2]), die Temperatur des auf 40° vorgewärmten Elektrolyten stieg bis auf 70°.

Unter diesen Bedingungen gelang es, eine Stromausbeute von 85% zu erhalten. Die Bestimmung des Chloratgehaltes geschah in bekannter Weise, wie sie z. B. von Kershaw[3]) beschrieben wird.

Weiterhin wurde versucht, den Prozess der Chloratbildung dadurch kontinuierlich zu gestalten, dass die Konzentration der Chloridlösung durch Ersatz des verbrauchten Chlorids konstant gehalten und das gebildete und auskristallisierte Chlorat aus der Zelle zeitweise entfernt wurde. Der Ersatz des Chlorids kann durch Zusatz von festem Chlorid, vorteilhafter jedoch durch Hinzufügen konzentrierter Lösung geschehen, denn infolge der hohen Temperatur verdampft während der Elektrolyse eine nicht unerhebliche Wassermenge, die ebenfalls ersetzt werden muss. Für gute Rührung wurde gesorgt; nach Müller „ist eine gute Bewegung nötig, da sonst das auskristallisierende Salz Halogen in sich einschliesst[1])". Ausserdem backen nach meinen Erfahrungen bei schlechter Rührung die ausgeschiedenen Kristalle zu einer Masse zusammen und haften an den Elektroden, was grosse Störungen hervorruft.

Fig. 245.

Als Zelle diente ein rundes, 1,5 Liter fassendes Becherglas. Die Elektroden waren gleich grosse rechteckige, engmaschige Platinnetze, welche parallel zueinander im Abstande von 1 cm rund gebogen und so in die Zelle eingehängt waren, dass sie die Entfernung des Salzes nicht störten. In der Mitte der Zelle war ein Rührer angebracht, welcher durch einen Motor getrieben wurde. Aus einer Mariotteschen Flasche tropfte eine Chlorkaliumlösung in dem Maasse zu, dass das verbrauchte Chlorkalium und verdampfende Wasser gerade ersetzt wurden (Fig. 245).

1) Z. f. Elektroch. 6, 11 bis 22; 8, 8 bis 17, 633 bis 638, 665 bis 672; Foerster, „Elektrochemie wässeriger Lösungen", Kap. 14.

2) Es ist darunter die gesamte Oberfläche der Platindrähte verstanden.

3) Kershaw, „Die elektrolytische Chloratindustrie", S. 71 u. 72.

1) Z. f. Elektroch. 5, 469 bis 473.

Spezielle Versuche.

Der Elektrolyt bestand aus 700 ccm einer 25prozentigen Chlorkaliumlösung mit einem Zusatz von 1,4 g $K_2Cr_2O_7$. Stromstärke 16 Amp., Stromdichte 0,15 Amp/qcm, Elektrodenspannung anfangs 6 Volt und bei $70^0 = 5,6$ Volt. Angesäuert wurde nach:

15 Minuten	mit 0,2 ccm	Konzentrierte Salzsäure.
22 „	„ 0,2 „	
30 „	„ 0,2 „	
45 „	„ 1,0 „	
52 „	„ 2,0 „	
60 „	„ 2,0 „	

Dauer des Versuches 24 Stunden. Da jede Ampèrestunde theoretisch 0,464 g KCl in $KClO_3$ überführt, müssten in 24 Stunden bei 16 Amp. Stromstärke 178 g KCl in $KClO_3$ übergeführt werden. Diese Chlorkaliummenge wurde durch ungefähr 700 ccm einer Lösung von 250 g KCl zu einem Liter, welche während des Versuches dem Elektrolyten zutropfte, ersetzt. Am Schluss des Versuches wirbelte in der Zelle eine schon ziemlich grosse Menge grob kristallinischen Chlorats herum. Die Stromausbeute betrug:

Kupfer gefällt	426 g,
entsprechend $KClO_3$ . . .	274 „
gefunden $KClO_3$	237 „
Ausbeute 237/274	86,5%.

Ein zweiter Versuch bei genau denselben Bedingungen ergab:

Kupfer gefällt	476 g,
entsprechend $KClO_3$ . . .	305 „
gefunden $KClO_3$	259 „
Ausbeute 259/305	85%.

Da die Säure eine so wichtige Rolle bei der Chloratbildung spielt, versuchte ich auch, der zutropfenden Chloridlösung einen Säurezusatz zu geben, und zwar in derselben Menge, wie dem Elektrolyten, also 8 ccm konzentrierter Salzsäure zu einem Liter. Bei diesem Säurezusatz ergab ein Versuch eine Stromausbeute von 95% und ein zweiter 91,5%. Im ersten Falle war:

Kupfer gefällt	446 g,
entsprechend $KClO_3$ . . .	286 „
gefunden $KClO_3$	272 „
Ausbeute 272/286	95%.

Im zweiten Falle:

Kupfer gefällt	384 g,
entsprechend $KClO_3$ . . .	247 „
gefunden $KClO_3$	226 „
Ausbeute 226/247	91,5%.

Die Dauer der letzten vier Versuche war je 24 Stunden. Das ausgeschiedene Salz wurde während des Versuches aus der Zelle nicht entfernt. Da es sich um einen kontinuierlichen Prozess handelte, so musste noch festgestellt werden, wie sich dieser Prozess während einer längeren Zeitdauer abspielt. Zu diesem Zweck wurde ein Versuch bei genau denselben Bedingungen 90 Stunden lang unterhalten. Nach jeweils 24 Stunden wurde ohne Stromunterbrechung das ausgeschiedene Salz entfernt, an der Saugpumpe abgesaugt, mit Wasser nachgespült und getrocknet, wobei die abgezogene Lauge dem Elektrolyten wieder zugesetzt wurde.

In Form von festem Salz wurde aus der Zelle entfernt:

Nach 24 Stunden	106 g $KClO_3$,
„ 48 „	203 „ $KClO_3$,
„ 72 „	216 „ $KClO_3$,
„ 90 „	280 „ $KClO_3$,
nach Abkühlung des Elektrolyten kristallisierten aus	75 „ $KClO_3$,
in der Lauge blieben . .	28 „ $KClO_3$,
somit haben sich	908 g $KClO_3$

gebildet. In derselben Zeit war im Kupfervoltameter

Kupfer gefällt	1532 g,
entsprechend $KClO_3$ . . .	986 „
gefunden $KClO_3$	908 „
Ausbeute 908/986	92%.

Nach diesen Versuchen muss man dieses Verfahren für die Kaliumchloratdarstellung als das bequemste und einfachste von den bis jetzt bekannten bezeichnen. Auch ist die Stromausbeute derartig, dass eine Steigerung kaum noch möglich erscheint.

Als weiterer Vorteil des Verfahrens ist zu erwähnen, dass die Chloratkristalle weniger von dem Chromatgehalt der Lauge gefärbt sind, als bei dem diskontinuierlichen, so dass ein wenig Wasser genügt, um sie schneeweiss zu erhalten. Ferner werden die Elektroden vielmehr geschont, weil sie aus der Zelle nicht herausgenommen werden müssen, was von erheblicher Bedeutung ist, da in der Technik sehr dünne, leicht zerbrechliche Platinelektroden verwendet werden.

Die direkt aus der Zelle gewonnenen Kristalle sind sehr rein und können ohne weiteres in den Handel kommen. Die Untersuchung ergab einen Gehalt von 99,5% an Chlorat. Das fehlende 0,5% bestand nicht aus Chlorid (Sibernitrat rief keine Trübung hervor), sondern es war wohl hauptsächlich dem Feuchtigkeitsgehalt der nicht besonders sorgfältig getrockneten Substanz zuzuschreiben. Eine nachträgliche Trocknung der Substanz im Exsikkator bestätigte diese Annahme.

Karlsruhe, August 1906.

(Eingegangen: 5. August.)

VORLESUNGSVERSUCH ZUR DEMONSTRATION DER UNGÜLTIGKEIT DES SPANNUNGSGESETZES FÜR ELEKTROLYTE.

Von *F. Dolezalek* und *F. Krüger*.

Die Ungültigkeit des Voltaschen Spannungsgesetzes für einen lediglich aus verschiedenen Elektrolyten gebildeten Schliessungskreis ist einer der wichtigsten Sätze in der Theorie der Flüssigkeitsketten. Zu seiner Verdeutlichung findet man in den Lehrbüchern in der Regel einen Ring gezeichnet, in dem drei verschiedene Elektrolyte übereinander geschichtet sind. Eine experimentelle Verwirklichung dieses Ringes zum Nachweise des in ihm fliessenden Stromes bietet einige Schwierigkeiten, so dass daher die im folgenden beschriebene einfache Durchführung dieses anschaulichen Demonstrationsversuches einiges Interesse bieten und den Fachgenossen die Wiederholung der Erfahrungen ersparen mag, welche bei der Ausführung gemacht wurden. Irgend etwas prinzipiell Neues bietet dieser Nachweis eines in einem nur aus Elektrolyten gebildeten Kreise fliessenden Stromes natürlich nicht, da dessen Möglichkeit ja längst durch die Messung der EMK solcher Kombinationen gezeigt ist.

Der zunächst unternommene Versuch, den Strom nachzuweisen durch die Ablenkung eines frei schwebend aufgehängten Ringes, der etwa 1 cm Weite besass und mit drei verschiedenen Elektrolyten gefüllt war, in dem Felde eines starken Elektromagneten, scheiterte daran, dass der Ring sich infolge des überwiegenden Einflusses des Diamagnetismus von Glas und Lösung stets senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes unabhängig von der Richtung desselben einstellte. Es war also die Wirkung des Diamagnetismus gegenüber der des Stromes zu verkleinern; das war natürlich nicht möglich, durch Vergrössern des Querschnittes des Ringes und der dadurch bedingten Erhöhung der Stromstärke, da mit dem zunehmenden Volumen der Lösung die Wirkung des Diamagnetismus in demselben Maasse wächst.

Man kann jedoch die Verhältnisse der beiden Wirkungen leicht in beliebiger Stärke ändern, wenn man nicht die eben beschriebene, dem Prinzip der d'Arsonval-Galvanometer entsprechende Anordnung wählt, sondern die inverse, den Galvanometern mit aufgehängtem Magnet nachgebildete, also einen kleinen freischwebenden Magnet und einen grossen, feststehenden, mit den drei Elektrolyten gefüllten Ring verwendet. Denn bei dieser Anordnung ist die Wirkung des Stromes unabhängig von dem Radius r des Ringes, die auf Induktion des Diamagnetismus beruhende dagegen nimmt umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung des Ringes vom Magnet, also mit $\frac{1}{r^3}$ proportional ab. Schon bei mässiger Grösse des Radius r ist daher die diamagnetische Wirkung verschwindend klein gegenüber der elektromagnetischen des Stromes.

Als günstigste Anordnung ergab sich hierfür schliesslich die in der Fig. 246 gezeichnete. Der

Fig. 246.

Ring A selbst besteht aus einem Glasrohr von 6 cm Weite, der innere längliche freie Raum hat eine Höhe von 8 cm und eine Breite von 5 cm. Als drei geeignete Elektrolyte erwiesen sich nach einigem Probieren 35 prozentige H_2SO_4-, 30prozentige CH_3COONa- und 20prozentige $LiCl$-Lösung (die Prozente für wasserfreies Salz gerechnet); die EMK dieser Kombination beträgt etwa 0,065 Volt, bei der Wahl der Elektrolyte war neben der Rücksicht auf die Höhe der EMK vor allem auf eine möglichst gute Leitfähigkeit Bedacht zu nehmen. Man schichtet zu unterst die H_2SO_4-Lösung bis zur Hälfte des ganzen Ringes, darüber auf der einen Seite etwa 2 cm hoch die CH_3COONa-Lösung, dann bis oben in den senkrechten Abschluss hinein die $LiCl$-Lösung; man erhält sehr scharfe Grenzschichten durch Verwendung kleiner Korkscheibchen, die auf der Lösung

schwimmen und auf die man die nächste Lösung mit einer Pipette tropfen lässt. Die H_2SO_4-Lösung ist mit Lackmus rot gefärbt, die *LiCl*-Lösung mit ein wenig Ammoniak versetzt und mit Lackmus blau gefärbt; so heben sich die drei Lösungen deutlich voneinander ab.

Zum Nachweis des in diesem Kreis fliessenden Stromes wird der Ring von hinten über das kleine Magnetsystem *B* geschoben, bis letzteres sich mitten im Ring befindet. Das System ist aus mehreren kleinen Magneten zusammengesetzt. Es ist an einem sehr dünnen, etwa 3 cm langen Faden (Cocon, Quarz, Wollastondraht) aufgehängt, in einer zur Erreichung starker elektromagnetischer Dämpfung sehr dickwandigen, vorn mit einem Glasfenster versehenen, 5 cm hohen und 2 cm breiten Kupferhülse. Das Magnetsystem trägt auf seiner Vorderseite einen Spiegel *C*, der einen Lichtzeiger auf eine Skala wirft. Die Kupferhülse wird durch den nach vorne gerichteten Bügel *D* getragen. Da der ja immerhin nur schwache Strom nur in einer Windung den Magneten umkreist, so ist zur Erhöhung der Empfindlichkeit eine Astasierung des letzteren erforderlich. Man erreicht diese leicht durch Verschieben des grossen äusseren Magneten *E* nach oben oder unten; die Astasierung ist bekanntlich um so vollständiger, je grösser die Schwingungsdauer des Magneten ist.

Führt man den, wie oben angegeben, gefüllten Ring über das System, so gibt der Lichtzeiger bei 2 m Skalenabstand einen Ausschlag von etwa 1 m nach der einen, beim Umdrehen des Ringes um ebensoviel nach der anderen Seite. Nach Durchschütteln und Vermischen der Lösungen erfolgt kein Ausschlag mehr[1]).

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

1) Der kleine Apparat nebst Glasring ist zu beziehen von Herrn Institutsmechaniker P. Almstedt.

(Eingegangen: 7. August.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER AKKUMULATORENTECHNIK IM JAHRE 1905.

Von Dr. *Max Roloff* und Dr. *Erich Siede*.

II. Teil. Die Aluminiumzelle und die Cooper-Hewitt-Lampe.

Da in dieser Zeitschrift obiger Gegenstand bisher noch nicht ausführlich referiert wurde, haben wir es für angebracht gehalten, nicht nur über die im Jahre 1905 auf diesen Gebieten gemachten Fortschritte zu berichten, sondern eine kurze Uebersicht über die gesamte Entwicklung der elektrochemischen Gleichrichter zu geben.

Um auf rein maschinellem Wege Wechselstrom in Gleichstrom umzuformen, kennt man zwei Methoden.

Erstens kann man einen Wechselstrommotor mit einer Gleichstromdynamo kuppeln. Hierbei gibt es wiederum zwei konstruktive Möglichkeiten. Entweder haben die beiden Maschinen, Motor und Dynamo, nur eine gemeinschaftliche Achse, oder man vereinigt auf dem Anker einer Maschine beide Wicklungen in demselben Felde. Der Nutzeffekt einer derartigen Anlage beträgt etwa 80 %. Bei Verwendung solcher Aggregate nun ergeben sich die bekannten betriebstechnischen Schwierigkeiten, indem der Wechselstrommotor bei Ueberlastung des Aggregates leicht den Synchronismus mit dem erregenden Wechselstrom verliert und stehen bleibt. Wenn auch dies bei den besten Konstruktionen erst bei 100 % Ueberlastung eintreten soll, und dieser Uebelstand durch eine zur Gleichstromdynamo parallel geschaltete Akkumulatorenbatterie erheblich gemildert werden kann, so bleibt die Möglichkeit eines Versagens der Transformatorgruppe doch immerhin bestehen. Ausserdem nimmt eine derartige Umformeranlage stets einen grösseren Raum in Anspruch, erfordert grössere Anschaffungskosten und besondere Wartung.

Die zweite Methode, um auf rein maschinellem Wege Wechselstrom in Gleichstrom umzuformen, ist von Pollak, dem Begründer der früheren Frankfurter Akkumulatorenfabrik erfunden worden.

Die Frage der Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom ist ja besonders für die Akkumulatorentechniker von Wichtigkeit. Das Prinzip der Erfindung ist einfach das des Dynamokollektors. Auf der verlängerten Achse eines kleinen Wechselstrommotors wird ein Kollektor angebracht, dem der Wechselstrom statt vom Anker einer Dynamomaschine von aussen zugeführt wird. Eine derartige Gleichrichteranlage war in den Akkumulatorenwerken von Pollak in grösserem Umfange in Betrieb. Nach Angabe des Erfinders nahm die ganze Anlage, welche 1400 Amp. Gleichstrom lieferte, nur etwa 15 qm Fläche ein. Der Nutzeffekt dieses Gleichrichters soll 96 % betragen haben, während, wie vorher erwähnt, ein Wechselstrom-Gleichstromdynamo-Aggregat nur 81 bis 85 % der in die Primärmaschine hineingeschickten Energie ergibt. Eine weitere Anwendung hat diese Erfindung Pollaks jedoch nicht gefunden.

Im Jahre 1895 machte zuerst Grätz (Z. f. Elektroch. 1897, 67) auf ein anderes einfacheres Prinzip zur Gleichrichtung von Wechselströmen aufmerksam, das auf dem anodischen Verhalten des Aluminiums beruht. Es war schon lange bekannt (Buff, Lieb. Ann. **102**, 296), dass eine elektrolytische Zelle, in welcher die eine Elektrode aus Aluminium besteht, eine ausserordentliche Schwächung des hindurchgeschickten Stromes bewirkt, wenn die Aluminiumelektrode die Anode bildet und Sauerstoff an ihr auftritt. Ist sie Kathode, so werden keine erheblichen Stromänderungen verursacht.

Nach Beetz (Wied. Ann. **2**, 94) hat man die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung eines schlecht leitenden Oxydhäutchens auf der Anode zu suchen, das den Uebergangswiderstand bedeutend vergrösserte. Grätz hielt diese Möglichkeit einer Erklärung indessen für ausgeschlossen, da er beobachtet hatte, dass die Stromunterbrechung eine vollständige war für alle Aussenspannungen, die unter einem gewissen Betrage (etwa 22 Volt) lagen. Bei höherer EMK stieg jedoch der durchgeschickte Strom mehr oder weniger plötzlich an. Wäre ein Widerstand die Ursache der abschneidenden Wirkung, so müsste bei zunehmender Spannung ein stetiges Anwachsen des Stromes erfolgen. Gewöhnliche elektrolytische Polarisation kam seiner Ansicht nach zur Erklärung der Erscheinung auch nicht in Frage, denn die sonst beobachteten Polarisationsspannungen übersteigen nicht den Wert von 2 bis 3 Volt, während sie hier bis 20 Volt und mehr betragen müssten. Durch eine Reihe von hintereinander geschalteten Aluminiumzellen konnte Grätz daher dem Strom eine Gegenkraft in der einen Richtung entgegensetzen, welche gleich der Anzahl der Zellen × 22 Volt war. Die andere Elektrode der Zelle spielt bei dem Vorgange keine wesentliche Rolle. Sie kann aus jedem anderen, dem Elektrolyten gegenüber indifferenten Metall bestehen. Für den Elektrolyten ist es Erfordernis, dass er an der Anode Sauerstoff entwickeln kann. Sendet man durch eine Reihe von Aluminiumzellen Wechselstrom hindurch, und wählt man die Anzahl der Zellen so gross, dass ihre Gesamtgegenspannung die Spannung des Wechselstroms überwiegt, so beobachtet man, dass, wenn Aluminium die Anode bildet, die positiven Stromteile nicht durchgelassen werden, und nur die negativen die Zelle passieren können. Es geht infolgedessen ein pulsierender Gleichstrom durch die Leitung. Theoretisch ist ein Verlust an Energie damit nicht verbunden, da die positiven Stromteile gar nicht zu stande kommen.

Bevor wir nun weiter auf die technische Entwicklung dieser Erfindung eingehen, deren Priorität Pollak ebenfalls für sich in Anspruch nimmt, wollen wir die wissenschaftliche Seite dieser interessanten Erscheinung betrachten.

Schalten wir eine Aluminiumzelle so ein, dass das *Al* positiv wird, so geht zuerst kurze Zeit ein Strom durch, der bald schwächer wird. Auf der Anode bildet sich dabei eine basische Schicht. Die Klemmenspannung kann man darauf bis zu einem bestimmten Betrage erhöhen, ohne dass Strom hindurchfliesst. Oberhalb dieses Punktes hört diese Wirkung auf, es fliesst plötzlich wieder Strom hindurch. Man nennt die Spannung an diesem Punkte die kritische Spannung. Bei näherer Betrachtung findet man, dass diese Erscheinung vollkommen analog den von Hittorf zuerst am Chrom entdeckten Passivitätserscheinungen ist. Letzterer Forscher zeigte bekanntlich, dass häufig Metalle durch anodische Polarisierung die Fähigkeit verlieren, Ionen in Lösung zu senden und dieses erst wieder tun, wenn die Polarisation einen erheblichen Betrag annimmt. Durch Wärme werden diese Passivitätserscheinungen quantitativ erheblich herabgedrückt; ebenso, wenn gewisse Ionengattungen, wie z. B. Halogenionen, zugegen sind. Diese Erscheinungen finden sich auch bei der Aluminiumanode wieder, nur dass hier die auftretenden Spannungs- und damit verbundenen Passivitätsverhältnisse erheblich grössere sind wie bei anderen Metallen.

W. Taylor und J. Inglis (Proc. Lond. R. Soc. **18**, 301) waren die ersten, welche die Eigenschaften der *Al*-Anode mit den bekannten Passivitätserscheinungen näher verglichen und nach dieser Richtung hin weitere Versuche anstellten. Die Verfasser fanden, dass *Al* mit Schwefelsäure, von welcher es nur sehr langsam angegriffen wird, alsbald stürmisch reagiert, wenn man ein wenig Salzsäure oder Chlorkalium zufügt. Diesem Verhalten entsprach dasjenige des *Al* als Anode. In einer 1 molaren Lösung von H_2SO_4, in welcher eine *Pt*-Kathode sich befand, liess eine *Al*-Anode keinen Strom durch, wohl aber, wenn etwas KCl, KNO_3 $KClO_3$ oder $KCNS$ hinzugefügt wurde. Die Verfasser erklären dies dadurch, dass die Oxydhaut, welche sich bei anodischer Polarisation bildet, undurchlässig ist für die Ionen SO_4'' und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, durchlässig jedoch für $H^{\cdot}\,Cl'\,NO_3'$ u. s. w. Diese Auffassung wird erstens durch die Tatsache bestätigt, dass negative, Wasserstoff entladende Stromteile sofort nach dem Einschalten die Haut passieren können (falls letztere nicht eine erhebliche Dicke hat) ohne dass eine gewisse Zeit zur Reduktion nötig ist, und zweitens durch Diffusionsversuche der Verfasser. Durch ein in Gelatine eingebettetes Aluminium-Hydroxydhäutchen diffundierten rasch KCl, KBr, KNO_3, $KClO_3$ und $KCNS$, langsam dagegen $NaC_2H_3O_2$ und sehr langsam K_2SO_4. Aus Mischungen KCl und K_2SO_4

liess das Häutchen die Bestandteile verschieden rasch durch. Den Verfassern gelang es auch, eine *Al*-Zelle nachzuahmen, indem sie zwei *Pt*-Elektroden verwandten, deren eine im Inneren einer 1 molaren, NH_3-Lösung enthaltenden, porösen Zelle sich befand, während das äussere Gefäss $^1/_6$ molare Aluminiumsulfatlösung enthielt. Durch Diffusion der Lösungen bildete sich ein Häutchen von Hydroxyd in der Zellenwand. Diese Zelle liess nur schwachen Strom in der Richtung $Al_3(SO_4)_2 \longrightarrow NH_4OH$ hindurch, da weder $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ noch OH' das Häutchen zu durchdringen vermag, dagegen 12- bis 20mal stärkeren Strom in entgegengesetzter Richtung. Zusatz von KCl zur NH_3-Lösung liess der Erwartung entsprechend den Strom ansteigen, während Zusatz von K_2SO_4 keine Wirkung hervorbrachte.

Die bei der Aluminiumanode auftretenden Erscheinungen sind ihrer chemischen und elektrochemischen Natur nach von Fischer (Z. f. Elektroch. **10**, 869; Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 177; Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 341) näher untersucht worden. Der Verfasser benutzte zu seinen Versuchen verdünnte Schwefelsäure von guter Leitfähigkeit als Elektrolyt, da diese die Absperrwirkung der Aluminiumanode besonders scharf erkennen lässt. Als Anode diente bei den ersten Messungen ein 2 mm starker, 1 mm tief eintauchender *Al*-Draht, als Kathode ein Platinblech; der Elektrolyt hatte im Anfang Zimmertemperatur. Die Klemmenspannung zwischen der Aluminiumanode und der Platinkathode wurde immer nach je 5 Minuten erhöht. Danach wurde sofort das Potential zwischen der Anode und einer Hg-Hg_2SO_4-Elektrode gemessen und die Stromstärke ermittelt. Nach 4 Minuten wiederholte der Verfasser letztere Messungen und erhielt somit die freiwillige Aenderung von Potential und Stromstärke. Eine Minute später erhöhte er dann wieder die Klemmenspannung, worauf sofort und nach 4 Minuten die Spannungen wiederholt wurden. Dieser Messungsmodus wurde bei allen Messungen beibehalten. Es ergab sich nun, dass mit der Spannung auch die Stromstärke allmählich ein wenig anstieg, und zwar von $\pi = 3{,}6$ Volt bis $\pi = 30{,}8$ Volt um 0,142 Amp. bis sie plötzlich bei 30,8 Volt mehr als 3 Amp. betrug. Die Ventilwirkung hatte nun aufgehört. In letzterem Falle war also die kritische Spannung 30,8. Dabei konnte man beobachten, dass die Temperatur des Elektrolyten erheblich stieg und die Lösung in der Nähe der Anode ins Sieden kam. Da offenbar ein Zusammenhang zwischen der Temperatur und Drosselwirkung war, erhitzte Verfasser bei einem Versuche den Draht lange vor der kritischen Spannung, und sofort stieg die Stromstärke rapide an, die Ventilwirkung hörte auf. Der Grund für diese Erscheinung ist naturgemäss der, dass durch die hohe Temperatur die Anodenschicht schneller vom Elektrolyten angegriffen wird, und die entstehenden Dampfblasen ein Zerreissen befördern. Genaue Temperaturmessungen ergaben, dass bei der kritischen Spannung in der Tat der Siedepunkt des Elektrolyten in der nächsten Umgebung der Anode erreicht wird. Verfasser verwendete nun für seine folgenden Versuche als Anode ein Aluminiumrohr, welches innen asphaltiert war und von Wasser durchflossen wurde. Dadurch gelang es ihm, die Ventilwirkung zuerst bis auf 72 Volt zu steigern, und dann weiter bis 200 Volt. Andere Forscher haben bei Verwendung von Elektrolyten, wie Alaunlösung und phosphorsauren Salzen schon ohne Kühlung Ventilwirkungen bis zu 200 Volt erhalten. In diesen Fällen griffen die Elektrolyten die Schicht weniger an, und ihr Zerblasen erfolgte demgemäss später. Kehrt man bei der Aluminiumzelle die Stromrichtung plötzlich um, so brechen je nach der Dicke bald früher oder erst nach einigen Minuten kleine Lichtbogen aus der Schicht hervor. Durch mehrfaches Wenden der Stromrichtung gelingt es, die Schichten loszusprengen.

Verfasser untersuchte dann ferner, ob die anodische Polarisationsspannung irgendwie zur Erklärung der Erscheinung in Frage käme. Da jedoch nach seinen Messungen Aluminium durch anodische Polarisation Sauerstoffelektrode wie Platin wird
($Al_a \mid Hg = +1{,}7$ Volt, $Pt_a \mid Hg = +1{,}6$ Volt), so kann letzteres unmöglich die Erscheinung der Ventilwirkung bewirken. Ist die Schicht auf der Anode einigermaassen dick und der Strom wird umgekehrt, so kann es bis zu 10 Minuten dauern, ehe sie durchbrochen wird. Verfasser mass nun die Stromstärke nach Umkehren des Stromes und fand, dass die Stromstärken dann alle sich ungefähr auf den Wert 0,14 Amp. einstellten, unabhängig von der verwendeten Klemmenspannung. Diese Uebereinstimmung der Stromstärke verlangt, dass die Schichtwiderstände sich den Spannungen proportional verhalten. Durch mehrmaliges Wenden der Stromrichtung wurden die Häute von der Anode losgesprengt, sobald der Strom konstant geworden war. Eine Messung der Hautdicke ergab bei den Spannungen 12, 24, 35, bezw. 72 Volt recht nahe die Zahlen 0,05; 0,1; 0,15 und 0,3 mm.

Ist die Hautsubstanz durchweg von gleichem Widerstand, so verhalten sich also tatsächlich die Schichtwiderstände wie die Spannungsabfälle. In einer weiteren Arbeit (Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 341; Z. f. Elektroch. **6**, 159ff. und 188ff.) untersuchte Fischer die chemische Zusammensetzung der Anodenschicht. Bereits vor ihm hatte K. Norden solche Schichten in schwefelsaurer Lösung erzeugt und durch mehr-

maliges Wenden des Stromes losgesprengt. Seine Schichten hatten weisse Färbung und bestanden nach seinen Angaben je nach der Acidität des Elektrolyten aus $Al(OH)_3$, bezw. aus mehr oder weniger basischem Sulfat. Fischer, der gekühlte Anoden verwendete, erhielt Schichten, die an der Innenseite blaugrün waren. Nach Absprengen sahen die Bruchflächen lebhaft blau aus. Bei Verwendung von Ammonsulfat-, Kaliumsulfat-, Ammon- oder Kalialaunlösungen als Elektrolyten wurden stets die nämlichen Resultate erhalten, nicht aber bei Chloriden, Fluoriden, Silikaten, Phosphaten und Alkalien. Die günstigsten Resultate lieferte die 1 n. H_2SO_4; die hierbei entstehende blaue Schicht hat Verfasser eingehend untersucht. Die blaue Farbe ist in der nächsten Nähe des Metalls, d. h. an der bestgekühlten, also an der vor Einwirkung des Elektrolyten am meisten geschützten Stelle und an ihrem Entstehungsorte am kräftigsten.

Clemens Winkler hat bei der Einwirkung von Mg auf Al_2O_3 ein Produkt erhalten, unter dem sich doppelt brechende Partikel von intensiver blauer Farbe befanden. Letztere sprach er für Partikel von einem Aluminiumsuboxyd $\overset{II}{Al}O$ an. Verfasser suchte nun festzustellen, ob die blaue Schicht vielleicht auch ein derartiger Körper sei, konnte aber zu keinem sicheren Resultate kommen. Zweifellos ist die Substanz, auch wenn man die am intensivsten blau gefärbte Probe nimmt, nicht einheitlich. Beim Erhitzen wurde die Substanz weiss wie die von Norden untersuchte. Schwefelsäure war ebenfalls nachzuweisen.

Wie wir gesehen haben, hat Fischer zu seinen Versuchen Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet, weil sich dann die Erscheinungen am leichtesten messbar verfolgen lassen. Jedoch erzielt man mit anderen Elektrolyten bessere Drosselwirkungen. — Dies ist auch der Gegenstand der meisten Patentanmeldungen. — Peters und Lange (Elektrotechn. Zeitschr. 1905, 751) haben den Einfluss verschiedener Elektrolyten studiert. Nach Roy Mott (Elektrochem. Industry 1904, 447) soll die Drosselwirkung der Säuren, bezw. ihrer Salze wesentlich durch deren Basicität beeinflusst werden. Diese Behauptung trifft nach den Verfassern jedoch nur in einem Falle zu. Sie fanden nämlich bei den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure eine bei weitem bessere Drosselwirkung als bei der zweibasischen Schwefelsäure.

Die schwefelsauren Salze des Na, K, NH_4, Mg, Zn und Ni gaben ohne Kühlung der Anode eine Drosselwirkung bis 30 Volt, während die verschiedenen alkalischen Phosphorsalze ein Maximum bis zu 150 Volt abdrosseln konnten. Eine allgemeine Gültigkeit hat die Behauptung Roy Motts jedoch in keiner Weise; besonders wenn man organische mit anorganischen Säuren vergleicht. Organische Salze übertreffen anorganische sehr bedeutend an Ventilwirkung. Eine wesentliche Rolle scheint auch das Kation zu spielen. Es ist eine sehr merkwürdige Tatsache, dass Kationen, die einander chemisch sehr nahe stehen, ganz bedeutende Unterschiede zeigen.

So zeigen organische Calciumsalze der Benzoësäure, Salicylsäure und Gallussäure Drosselwirkungen bis 145 Volt. Die entsprechenden Baryumsalze jedoch geben nur relativ geringe oder gar keine Ventilwirkung.

Bei den zweiwertigen Säuren, wie Bernsteinsäure, Apfelsäure und Weinsäure war die Erscheinung noch auffallender. Hier zeigten die Baryumsalze nicht die geringsten Ventilwirkungen. Der Einfluss der Substituenten bei organischen Säuren, den Pollak bereits in seiner Patentschrift 1898 erwähnt, versuchten die Verfasser auch durch eine Reihe von Messungen näher zu studieren. Danach wirkt nun Eintritt von Halogenen oder Amidogruppen in organische Säuren der aliphatischen Reihe verschlechternd auf die Drosselwirkung. Hydroxylgruppen dagegen erhöhen dieselbe.

Nach Beobachtung der Verfasser zeigte sich jedoch bei dem Baryumsalz der Salicylsäure (Orthoxybenzoësäure) und dem der Gallussäure (Trioxybenzoësäure) eine Anomalie: Das erstere hat trotz seiner höheren Anodentemperatur und geringeren Zahl von Hydroxylgruppen eine bessere Drosselwirkung als letzteres. Der Schluss, den die Verfasser aus dieser Betrachtung ziehen, dass die Drosselwirkung bei aromatischen Säuren besser wird, wenn, wie bei der Salicylsäure, eine Oxygruppe in Orthostellung zur Karboxylgruppe tritt, ist sehr unsicher. Es liegt doch nur diese eine Beobachtung vor, und zwar bei Salzen mit einem Kation, das schon für sich allein die Drosselwirkung merkwürdig beeinflusst. Die Ansicht Roy Motts, dass bei einem Gemisch von zwei Elektrolyten verschiedener Drosselwirkung, letztere gleich der des schlechtesten wird, fanden Verfasser nur sehr bedingt bestätigt. Erst bei grossem Ueberschuss der schlechten Komponente war dies der Fall.

Eine sehr anschauliche Erklärung von der Wirkungsweise der Aluminiumanode gibt z. B. Cook (Physical Review, May 1905). Dass die Sauerstoffpolarisation am Aluminium die Ursache für die Drosselwirkung sein kann, schien von vornherein sehr unwahrscheinlich und ist nach den Untersuchungen von Fischer absolut unmöglich. Der Vorgang ist vielmehr folgender: Aus den Versuchen von Taylor und Inglis ergibt sich klar die Tatsache, dass gewisse Anionen die Anodenschicht nur schwer oder gar nicht zu passieren vermögen. Kationen wie

Wasserstoff können leicht diffundieren. Die Schicht wirkt also in gewissem Sinne wie eine semipermeable Wand. Bei anodischem Stromschluss häuft sich an der Anodenseite die positive Ladung, an der Elektrolytseite die negative Ladung an; die Haut ist also jetzt eine Art Dielektrikum. Bei der kritischen Spannung werden die beiden gegenseitigen Ladungen so gross, dass sie die Schicht durchbrechen und sich vereinigen; dann kann der Strom ungehindert passieren. Abgesehen von der Dicke der Haut wird die Absperrwirkung noch wesentlich beeinflusst von der Einwirkung des Elektrolyten, dabei dann natürlich auch von der Temperatur. Ist die Schicht sehr dick anformiert, so dauert es sogar einige Zeit, bis bei Umkehr der Stromrichtung die Kationen zur Entladung kommen können.

Wie bereits erwähnt, ist in erster Linie die Auswahl eines geeigneten Elektrolyten die Hauptbedingung bei der Konstruktion eines technisch brauchbaren Umformers, und die meisten Patentanmeldungen haben auch dieses zum Gegenstand. Grätz schlug neben Schwefelsäure besonders Alaunlösungen vor, ebenso Pupin und Hildburgh. Jedoch waren die Drosselwirkungen dann sehr klein. Pollak verwendet 1898 bereits Salze (D. R.-P. Nr. 107435) der aliphatischen oder aromatischen Reihe, besonders solche, die eine Oxy-, Keto- oder Aldehydgruppe enthalten. Seine Anoden formierte er vorher mit Gleichstrom in verdünnter Kaliphosphatlösung. Er erhielt so Zellen von 75 bis 80 % Nutzeffekt. Siemens & Halske verwendeten bei ihren Versuchen Ammoniumbikarbonat oder die sauren Lösungen organischer Salze, insbesondere Mandelsäure. Die A. E. G. bevorzugte Aluminium oder Magnesiumcitrat.

In allen Fällen ist es jedoch nötig, die Aluminiumanode anzuformieren, bevor man die Zelle in Gebrauch nimmt. Man hat deshalb auch versucht, das Aluminium durch ein anderes Metall zu ersetzen, das eine derartige Vorbehandlung unnötig macht. Zu diesem Zwecke liessen sich Siemens & Halske eine Zelle mit einer Magnesiumanode patentieren, als Elektrolyt verwendeten sie in diesem Falle Lösungen von Calciumbikarbonat. Jedoch hat Magnesium eine zu geringe Ventilwirkung. Um 110 Volt abzudrosseln, braucht man 16 hintereinander geschaltete Magnesiumzellen. Deshalb schlägt Büttner (Centralbl. f. Akkum. 1905, 98) vor, Magnalium als Anode zuverwenden. Eine Magnaliumzelle hat die Fähigkeit, bis zu 110 Volt abzudrosseln. Bei allen diesen Gleichrichterzellen ist jedoch zur Erzielung einer guten Ventilwirkung unbedingt eine sorgfältige Kühlung der Anode und ihrer nächsten Umgebung notwendig. Dieses macht den Betrieb naturgemäss wenig ökonomisch, zum mindesten aber sehr unbequem.

Burgess und Hambuechen (Amerik. Pat. Nr. 732631 [1903]) haben nun eine Zelle konstruiert, die auch einige fundamentale Unterschiede zeigt. Die Anode ist ebenfalls Aluminium, die Kathode kann Eisen, Nickel oder Kobalt u. s. w. sein. Der Elektrolyt ist geschmolzenes Salz. Es eignen sich dazu Nitrate, Hydroxyde, Chlorate und Bichromate. Es genügt ein einmaliges Erhitzen des Elektrolyten bis zum Schmelzpunkt, die Stromwärme erhält dann weiter das Salz in geschmolzenem Zustande. Der Wirkungsgrad dieser interessanten Zelle soll 60 bis 80 % sein.

Von Zellen, die eine praktische Anwendung gefunden haben und auch auf den Markt gekommen sind, ist der Gleichrichter von Grisson (Hamburg) und Nodon (Paris) zu erwähnen. Die Anode der Zelle Nodons besteht aus einem Rohr der Legierung Aluminium-Zink. Die Kathode ist ein Eisencylinder, der die Anode konzentrisch umgibt. Als Elektrolyt wird Ammoniumphosphat verwendet. Die Legierung *Al-Zn* erfordert ebenfalls keine besondere Formation vorher; es ist nur nötig, die Zelle durch einen Widerstand langsam anzulassen. Jede Zelle ist für Spannungen von 50 bis 140 Volt brauchbar; die maximale Stromstärke beträgt 5 Amp/qdm Anodenfläche.

Bei dem Gleichrichter von Robert Grisson ist die Aluminiumanode über der Bleikathode in geringer Höhe angebracht. Diese Anordnung der Elektroden hat den praktischen Vorteil, dass bei einer eventuellen Verletzung des Oxydhäutchens der an der verletzten Stelle entstehende Sauerstoff nicht entweichen kann, sondern als Gasblase die kleine Oeffnung ausfüllt. Dadurch wird der Uebergangswiderstand an den verletzten Stellen erhöht, und nur ein schwacher Strom kann passieren, welcher die verletzten Stellen schnell wieder anformiert. Eine Bleischlange mit Wasserdurchfluss sorgt für die nötige Kühlung des Elektrolyten. Das Elektrolytsalz, welches in geheimnisvoller Verpackung von der Firma den gelieferten Apparaten mitgegeben wird, besteht aus reinem Natriumbikarbonat.

Verwendung haben die Aluminiumzellen heute jedoch nur in sehr kleinem Umfange gefunden. Bei dem von der Gesellschaft für elektrische Zugbeleuchtung angewendeten System für die Beleuchtung von Personenwagen befinden sich Aluminiumzellen in dem Stromkreis zwischen Akkumulatorenbatterie und der parallel zu ihr geschalteten, auf der Wagenachse angebrachten Dynamomaschine. Dadurch wird verhindert, dass die Batterie sich auf die Maschine entläd, wenn die Spannung der letzteren durch Verminderung der Tourenzahl beim Anhalten des Zuges unter den Betrag der Klemmenspannung

der Batterie sinkt. Zur Aufladung von Akkumulatoren mit Wechselstrom werden Aluminiumzellen nur sehr wenig verwendet.

Auf dem Hauptbahnhof in Essen (Stossberg, Elektrotechn. Zeitschr. 1905, 188) befindet sich eine Anlage der Firma Grisson, die den Drehstrom des Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerkes zur Ladung von Akkumulatoren umformt. Letztere liefern den Strom für die Anrufglühlampen einer Fernsprechzentrale.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Meyer Wildermann-London. D. R.-P. Nr. 172403, Kl. 12 l. Patentiert vom 2. 5. 02 ab, ausgegeben am 23. 6. 06. **Rührvorrichtung an elektrolytischen Zellen (Alkalichloridelektrolyse).** Wenn man mit *Hg*-Kathode *NaCl* elektrolysiert, so muss man das entstandene Amalgam durch irgend eine Rührvorrichtung aus der Amalgambildungs- in die Amalgamzersetzungszelle überführen; die bisher dafür vorgeschlagenen Vorrichtungen haben meist erhebliche Uebelstände; die Zellen, bei denen das Amalgam selbst durch die Rührvorrichtung von einer Kammer in die andere überführt wird, leiden an dem Fehler, dass das Amalgam sich leicht in fester Form an den Rührkörpern festsetzt. Diese und einige andere Mängel soll vorliegende Erfindung vermeiden. Fig. 247 zeigt die Vorrichtung im Längsschnitt (Schnitt *A*-*A* der Fig. 248) und Fig. 248 im Querschnitt (Schnitt der Fig. 247 durch *B*-*B*). Die Zelle besteht aus drei Teilen, dem mittleren Teil, der die Anoden *g* enthält, und den äusseren Zersetzungszellen. Die Zwischenwände bestehen aus mehreren übereinander stehenden, mit *Hg* gefüllten Trögen *b*, die unten einen Ansatz *c* tragen; dieser Ansatz ragt in das *Hg* des darunter befindlichen Troges, so dass die beiden Zellen durch Tröge und *Hg* gegeneinander flüssigkeitsdicht abgeschlossen sind. In der inneren Zelle befindet sich ein auf Rollen laufender Rahmen *u* mit senkrechten Leisten *s*, an letzteren sind kleine Schaufeln *t* angebracht, die in das *Hg* auf der Amalgambildungsseite eintauchen. Wenn auf der Oberfläche des *Hg* Amalgam gebildet wird, so wird es durch das Rühren im *Hg* mit dem übrigen auf dieser Seite befindlichen *Hg* gemischt, so dass das Metall auf dieser Seite homogen wird. Das Amalgam gelangt auf diese Weise auch unter den Steg *c* und steigt, weil auf der anderen, der Amalgamzersetzungsseite, reines *Hg* ist, infolge seiner grösseren spezifischen Leichtigkeit an die Oberfläche, wo es sich mit der Flüssigkeit zu *NaOH* umsetzt; die Zersetzung wird in bekannter Weise durch die auf dem *Hg* liegenden Kohlestückchen *j* beschleunigt. Die Zersetzungszellen sind durch die Deckel *f* (mit Wasserdichtung) nach oben abgeschlossen, der Bildungsraum durch den Deckel *i*, in den die Anoden luftdicht eingefügt sind. Der bewegliche Rahmen trägt oben einen Deckel 4, der sich mit bewegt und ebenfalls mit Wasser abgedichtet ist. 6, 7, 8 und 9 sind Zu- bezw. Abflussröhren für die Flüssigkeiten. Die Bewegung des Rahmens geschieht durch die Stange *y* (Fig. 248), die mittels einer Exzenterscheibe hin- und herbewegt wird. Der wagerechte Schnitt des Apparates ist quadratisch. — In einer anderen Anordnung ist der Schnitt kreisförmig. Hier bildet die Zersetzungszelle den inneren Cylinder, der von den ringförmig verlaufenden, übereinander stehenden Trögen *b* umgeben

Fig. 247.

Fig. 248.

ist. Die Rührvorrichtung bewegt sich kreisförmig um die Tröge herum. Um die ganze Rührvorrichtung zu sparen, sind in einer dritten Anordnung (Fig. 249) die Rührschaufeln (53) an der Unterseite der ringförmig verlaufenden Tröge befestigt. Von den Trögen stehen der erste, dritte, fünfte und siebente fest, während der zweite, vierte und sechste rotieren. Die an jedem Trog befestigten Schaufeln rühren also in dem *Na*-Amalgam des darunter stehenden Troges. Im übrigen sorgt in allen drei Ausführungsformen das Rührwerk gleichzeitig dafür, dass keine Elektrolytverarmung in der Nähe der Kathode auftritt. Die übrigen in den Figuren mit Zahlen und Buchstaben bezeichneten Teile sind weniger wesentlich. In den cylindrischen Zellen stehen die Anoden *g* natürlich auch im Kreise um die Tröge herum.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht darin, dass man das *Hg* sich sehr stark an *Na* anreichern lassen kann, ohne eine merkliche Verringerung der Aufnahmefähigkeit für *Na* befürchten zu müssen. Je *Na*-reicher (und dementsprechend spezifisch leichter) das Amalgam an der Bildungsseite ist, desto schneller steigt es auch auf der Zersetzungszelle an die Oberfläche des *Hg*, wodurch

Fig. 249

eine verstärkte Umsetzung erreicht wird. Man kann somit erheblich höhere Stromdichten verwenden, ohne dass H_2 entsteht. Bei 1 qm Quecksilberfläche kann man 1000 Amp. bei 5 Volt verwenden, also ganz erheblich höher, als bei den älteren Zellen. H. D.

Thomas Alva Edison-Llevellyn Park. D. R.-P. Nr. 171472, Kl. 48a. Patentiert vom 11. 12. 04 ab, herausgegeben am 29. 5. 06. Vorrichtung zur elektrolytischen Reinigung metallischer Oberflächen, insbesondere von Metallstreifen **(Metallreinigung)**. Wenn man die elektrolytisch gereinigten Metallbänder aus der Flüssigkeit heraushebt, so werden sie durch die an der Oberfläche schwimmenden Verunreinigungen wieder unsauber. Erfinder lässt deshalb die Bänder durch eine Röhre austreten, in der die Oberfläche der Flüssigkeit rein bleibt. Fig. 250 zeigt die Vorrichtung, die besonders für Eisenblech geeignet ist. 1 ist der Behälter. Das mit dem negativen Pol verbundene Eisenband 3 tritt über die Rolle 2 in die Flüssigkeit (am besten *KCN*-Lösung) zwischen zwei Kohleelektroden 5, die die Anode bilden, und wird hier auf beiden Seiten kathodisch gereinigt, geht dann über die Rolle 2′ in eine andere Röhre 4 und über die Rolle 2″ heraus. Röhre 4 besteht aus Glas oder Hartgummi und reicht oben aus der Flüssigkeit heraus, so dass die obenauf schwimmenden Verunreinigungen, wie Oel, Fett oder dergl. nicht hineingelangen können. H. D.

Alf Sinding-Larsen-Christiania. D. R.-P. Nr. 172682, Kl. 12l. Patentiert vom 31. 7. 04 ab, ausgegeben am 26. 6. 06. Quecksilberkathode für die Elektrolyse von Salzlösungen **(Alkalichloridelektrolyse)**. Man hat vorgeschlagen, das Amalgam an der unteren Seite der *Hg*-Kathode entstehen zu lassen, damit es infolge seines kleineren spezifischen Gewichtes nach oben steigt; man kann so das *Hg* leichter an Amalgam anreichern, als wenn das *Na* oben abgeschieden wird, wo das Amalgam leicht eine ziemlich feste Kruste bildet und weitere Aufnahme von *Na* verhindert. Zu dem Zweck hat man das *Hg* auf durchlochte oder poröse Platten aus nicht leitendem Material gebracht. Dadurch wird aber die wirksame Oberfläche des *Hg* erheblich

Fig. 250.

verringert, auch setzen sich leicht Gasblasen in den Löchern oder Poren an und unterbrechen den Strom;

Fig. 251.

erst wenn die Blasen gross genug sind, steigen sie durch das *Hg* auf, reissen dann aber immer Elektrolyt mit. Erfinder benutzt nun als Träger des *Hg* ein amalgamiertes Kupferdrahtnetz, dessen Maschen

vollkommen von *Hg* ausgefüllt sind. (Es ist aber zu befürchten, dass das Drahtnetz mit der Zeit brüchig wird.) Die Anode liegt unterhalb dieser Amalgamschicht, die Flüssigkeit wird stark bewegt, damit sich keine Gasblasen unter der Kathode ansetzen können, und zwar muss der Zufluss der Flüssigkeit unter und über der Kathode so geregelt werden, dass keine Druckdifferenzen auftreten. Fig. 251 zeigt eine Ausführung dieses Gedankens. Der Behälter *b* hat als Boden das amalgamierte Drahtnetz *c*, und in ihn tritt die mit $NaOH$ anzureichernde Flüssigkeit durch *i* ein, durch *k* tritt sie wieder aus. Der Behälter *b* steht in einem zweiten Behälter *a*, auf dessen Boden die Anode *d* liegt; die Kochsalzlösung fliesst in *g* ein, passiert den Raum zwischen beiden Elektroden und tritt mitsamt dem Cl_2 durch *h* heraus. Die Wand *l* verhindert, dass die Lösung über den inneren Behälter *b* hinwegfliesst, zwingt sie also, den Weg unten durch zu nehmen. *f* und *e* sind die Stromzuführungen. H. D.

FRANZÖSISCHE PATENTAUSZÜGE [1]).

Verfahren zur Gewinnung von **Kohlenoxyd** mit irgend einem Zündungsmittel (?). Eveno. Pat. 350528 (4. 1., 13. 4., 25. 6. 05). Das Verfahren betrifft die Gewinnung eines Brenngases mit irgend einem Karburierungsmittel zur Speisung von Motoren, Erleuchtung, Erwärmung u. s. w. und besteht im wesentlichen darin, dass das fein pulverisierte Karburierungsmittel elektrischen Funken und direkten Entladungen von hoher Spannung in Gegenwart von katalytischen Stoffen (Platiniridium, Platinschwamm) unterworfen wird. Wozu?

Verfahren zur Entschwefelung von **Leuchtgas** mittels Ozon. Maréchal. Pat. 350679 (11. 1., 17. 4., 22. 6. 05). Das Ammoniakwasser, welches zur Reinigung des Leuchtgases bestimmt ist, wird mit Ozon behandelt, um den Schwefel wieder auszufällen und denselben zu gewinnen.

Verfahren zur Darstellung von **Ammoniak**. Kaiser. Pat. 350960 (23. 1., 27. 4., 30. 6. 05). Hydride von Ca oder Mg werden in Gegenwart von N_2 erwärmt. Die Nitride werden mit Wasserstoff erhitzt.

Verfahren zur Darstellung von **Persulfaten** auf elektrolytischem Wege. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. Pat. 351613 (20. 2., 10. 5., 21. 7. 05). Vergl. Z. f. Elektroch. **12**, 506.

Verfahren zur Darstellung von **Salpetersäure**. Medenfüln (Niedenführ?). Pat. 351742 (23. 2., 12. 5., 24. 7. 05). Sauerstoffreiche Luft wird zwecks Bildung von HNO_3 in die niederen Oxyde eingeleitet. Zwischen dem dazu dienenden Apparat und dem Kondensationsapparat für HNO_3 liegt ein Ventilator.

Verfahren zur Oxydation von atmosphärischem **Stickstoff** mittels Elektrizität. Helbig. Pat. 352092 (20. 1., 22. 5., 2. 8. 05). 1. Die Luft- oder Gasmischungen werden zwischen gekühlten Elektroden dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt. 2 Die Elektrodenspitzen sind mit schwer schmelzbaren Metallen bekleidet, die das Gas bei hoher Temperatur ionisieren. 3. Der Lichtbogen ist von einer feuerfesten Bekleidung umgeben, die das Gas bei hoher Temperatur ionisiert; alles Gas, das den Apparat durchstreicht, muss durch den Lichtbogen hindurch. 4. Die fertigen Gase geben beim Abgang ihre Wärme an die frischen einströmenden Gase ab.

Verfahren zur Verstärkung der chemischen Wirkung des **Chlors**. Margulier. Pat. 352190 (8. 3., 24. 5., 4. 8. 05). Die Stoffe, die mit dem Chlor reagieren sollen, werden der Wirkung eines an ultravioletten Strahlen reichen Lichtes (Quarzlampen) ausgesetzt.

Vervollkommnetes Verfahren zur Gewinnung von schwefliger Säure und Kohlensäure bei der Behandlung von Schwefelerzen, Sulfaten oder Sulfiten. Elworthy & Lance. Pat. 352254 (18. 2., 26 5., 7. 8. 05). Das Verfahren umfasst: 1. Reduktion von Sulfaten oder Sulfiden durch Kohle im luftverdünnten Raum. 2. Oxydation des entstehenden CO zu CO_2 durch CuO. 3. Oxydation des Cu durch Luft, wobei N_2 übrig bleibt, das zur Darstellung von Cyaniden benutzt wird. 4. Behandlung von Sulfiden oder Sulfaten oder Mischungen beider im Bessemer-Konverter mit Luft, um Oxyde und SO_2 zu bilden. 5. Das bei der Reduktion der Sulfate durch Kohle oder aus dem Bessemer-Konverter entstehende SO_2 wird zur Darstellung von Sulfaten, H_2SO_4- oder SO_2-Lösungen verwendet.

Methode zur Behandlung von **Chlor**. Paramore. Pat. 352921 (3. 4., 16. 6., 28. 8. 05). Die Bleichkraft des Chlors soll erhöht und der unangenehme Geruch beseitigt, gleichzeitig die Fremdstoffe gefällt werden, wenn man das trockene Chlor in Gegenwart von Luft elektrischen Entladungen hoher Spannung aussetzt.

Verbesserungen bei der **Nitritfabrikation**. Petit. Pat. 353467 (14. 8. 04, 20. 6., 12. 10. 05). Als Bleikathode dient ein aus PbO in alkalischer Lösung reduziertes Pb, welches nicht kristallinisch und schwer oxydierbar ist. Man reduziert das Nitrat in alkalischer Lösung; die Ausbeute soll theoretisch sein; 5 Amp/qcm Kathodenstromdichte und 2 Volt.

Verfahren zur Darstellung von **Stickstoffsauerstoff**verbindungen auf elektrischem Wege. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke. Pat. 353548 (19. 4., 1. 7., 13. 9. 05). Behandlung der Gase mit elektrischen Entladungen mit einem Druck unter Atmosphärendruck.

Rotations**ozonisator**. Otto. Pat. 354020 (6. 5., 17. 7., 26. 9. 05).

Darstellung von **Schwefelsäure** neben Darstellung von **Kupfersulfat** und Wiedergewinnung der nitrosen Produkte in Form von **Salpetersäure** Ménard Dez. Pat. 354073 (21. 4., 7. 7., 27. 9. 05). Das Verfahren umfasst: 1. Pyrit wird geröstet. 2 Das SO_2 geht durch Staubsammelkästen, wird gewaschen, wobei es durch Berührung mit H_2SO_4 gereinigt wird (?); die Wärme der Gase wird ausgenutzt zum Konzentrieren des H_2SO_4. 4. Die resultierenden Dämpfe wirken in einer Kolonne auf Abfall oder Kupfererz und wandeln diese in Sulfat um. 5. Die nitrosen Gase werden am Schluss der Operation in HNO_3 umgewandelt.

Verfahren zur Darstellung von **Cyanwasserstoffsäure**. Woltereck. Pat. 354081 (5. 5., 17. 7., 27. 9. 05). Ein Gemisch von NH_3-Gas und Luft geht über heisse Kohle.

1) Diese Auszüge sind den Auszügen im „Mon. scient." entnommen. Es sei daran erinnert, dass das französische Patentamt keine Prüfung der zu patentierenden Verfahren auf Neuheit und Ausführbarkeit unternimmt. Trotzdem hat Ref. die Kritik unterlassen, weil ihm erstens nur Auszüge zur Verfügung standen, aus denen das Wesentliche nicht immer zu entnehmen ist, und weil ferner zu der Mehrzehl der Patente Bemerkungen notwendig gewesen wären. H. D.

Verfahren zur Darstellung von **Chlor** und gleichzeitiger Darstellung von **Phosphat,** das in Citrat löslich ist. Clemm. Pat. 354509 (8. 5., 18. 7., 29. 9. 05). Eine Lösung von Calciumphosphat in HCl wird elektrolysiert. Es entsteht Cl_2 an der Anode und H_2 an der Kathode, und es scheidet sich Calciumphosphat ab, das leicht und vollständig in Ammoniumcitrat löslich ist.

Ozonapparat ohne Dielektrikum für Ströme mit grosser Frequenz. Gaiffre. Pat. 354272 (13. 5., 22. 7., 20. 10. 05). Ozonisator ohne Dielektrikum mit einer Kapazität parallel geschaltet. Der Ozonisator wird mit Strömen grosser Frequenz gespeist. Die beigeschaltete Kapazität verhindert die Funkenbildung, und die besonders grosse Ausbeute wird durch die Abwesenheit des Dielektrikums hervorgerufen.

Vervollkommnetes Verfahren zur Darstellung von **Chloroform, Jodoform** und die dazu nötigen Apparate. Elworthy & Lance. Pat. 354291 (15. 5., 22. 7., 3. 10. 05). Methan wird mit Cl_2 unter dem Einfluss von direktem oder diffusem Sonnenlicht, oder von Strahlen von Lichtbögen oder Quarzlampen vereinigt. N_2 oder CO_2 oder ein anderes indifferentes Gas werden zugemischt, um Explosionen zu vermeiden. Jodoform bildet sich aus Chloroform in einer alkoholischen Lösung von KJ, gemischt mit $CuCl_2$

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 16. August 1906:

10c. B. 40559. Verfahren zur Behandlung von vorentwässertem Torf mit Wechselstrom unter Vermeidung einer starken Erhitzung der Masse; Zus. z. Anm. B. 37022. J. B. Bessey, London. 24. 7. 05.

12e. D. 14211. Vorrichtung zur gegenseitigen unmittelbaren Beeinflussung von Gasen oder Dämpfen mit Flüssigkeiten. M. Drees, Bochum. 15. 12. 03.

12o. B. 38990. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphtensäuregemischen. H. Breda, Charlottenburg. 17. 1. 05.

21f. K. 22245. Elektrische Bogenlampe zur Erzeugung chemisch wirksamer Strahlen, J. Kjeldsen, Kopenhagen. 21. 11. 01.

Vom 20 August 1906:

32a. H. 37221. Verfahren zum Erschmelzen von Quarzglas aus Bergkristall u. dergl. Fa. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 22. 2. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 20. August 1906:

12m. 175452. Verfahren zur Trennung der Beryllerde von Tonerde und event. Eisen. F. Bran und G. van Oordt, Mannheim. 16. 7. 05.

48a. 175470. Verfahren zur Herstellung von Metallrohren und Hohlkörpern oder von bleibenden Metallüberzügen auf elektrolytischem Wege. F. Darmstädter, Darmstadt. 5. 7. 04.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen worden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 15. April 1906, Einspruchsfrist bereits abgelaufen.

Kl. 21b. Th. A. Edison, Llewellyn Park, New Jersey, V. St. A. Zellenbehälter für elektrische Sammler: Verfahren zur Herstellung verschweissbarer, aus Blech bestehender Zellenbehälter für elektrische Sammler, gekennzeichnet durch die Anwendung des elektrischen Lichtbogens zur Schweissung. Sämtliche Seitenwände oder zwei gegenüberliegende besitzen zweckmässig Flächenteile, welche gegenüber den Rändern nach innen zurücktreten.

Ausgelegt am 15. August 1906, Einspruchsfrist bis 15. Oktober 1906.

Kl. 21b. E. Heymann, Paris. Elektrode für galvanische Elemente mit neutralen Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen, bezw. schwer löslichen Bleiverbindung als Depolarisator, dadurch gekennzeichnet, dass die bespielsweise in einem Gitter von Antimonblei gehaltene wirksame Masse aus einem innigen Gemenge von schwammigem Blei und einem fein verteilten, gegenüber dem Blei elektronegativen Stoffe, vorzugsweise Platinschwamm, hergestellt und deren Bleigehalt durch Eintauchen der Elektrode in verdünnte Schwefelsäure oder eine andere geeignete Säure ausserhalb des Elementes teilweise in Sulfat, bezw. die entsprechende unlösliche oder schwer lösliche Verbindung übergeführt ist.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate vom Datum der Veröffentlichung an in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 1. August 1906:

1905

14884. Parker. Elektrischer Ofen.

14972. British Tomsen-Houston Co. (General Electric Co.). Verfahren zur Gewinnung von Thorium, anwendbar für Glühfäden für elektrische Lampen.

16143. Orling & Corby. Elektrokapillarer Apparat.

17178. Gredt. Darstellung von Eisen oder Stahl im elektrischen Ofen.

1906.

1924. Edison. Akkumulatorelektrode. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 2. 11. 05.)

1928. Edison & Aylsworth. Akkumulatorelektrode. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 28. 4. 05.)

3004. Soc. Electro-Métallurgique Française. Elektrischer Mischofen für Mischen von Stahl. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 11. 2. 05.)

5852. Brünler. Apparat für die Oxydation von Stickstoff der Luft für Gewinnung von Salpetersäure.

8057. Kugel. Elektrolytische Glühkörper. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 3. 8. 05.)

10078. Bloxam (Neue Photographische Gesellschaft, A.-G.). Reproduktion von Gemälden mit Hilfe katalytischer Wirkung.

10159. Hartenstein. Karbid und Darstellungsmethode.

14445. Carlson. Darstellung von Stickstoffverbindungen. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 28. 2. 06.)

15818. Kaiser. Metalle aus Erzen und Ofenprodukten im elektrischen Ofen.

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 9. August 1906:

1905.

16374. Kingsley. Behandlung von sulfidischen und anderen Erzen.

17308. Haddan. Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen.

1906.

6426. Hadfield. Behandlung von magnetischem Material.

7655. Kuzel. Prozess zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes von Metallen.

BÜCHERSCHAU.

Theorieen der Chemie. Nach Vorlesungen an der Universität Berkeley (Kalifornien). Von **Svante Arrhenius**-Stockholm. Mit Unterstützung des Verf. aus dem Englischen übersetzt von Al. Finkelstein. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1906. VII u. 177 Seiten. Preis geh. 7 Mk., in Leinw. geb. 8 Mk.

Eine Darstellung der chemischen Theorieen seitens eines der hervorragendsten Führer im Reiche unserer Wissenschaft braucht nur angekündigt zu werden, um allgemeinster Beachtung sicher zu sein. Die Eigenart dieser amerikanischen Vorlesungen beruht in der Betonung der geschichtlichen und gedanklichen Entwicklung unserer heutigen Anschauungen und der Hervorhebung ihres organischen Zusammenhanges mit den ältesten grossen grundlegenden Theorieen der Chemie und Physik. Die Kapitelüberschriften werden einen ungefähren Ueberblick über den Inhalt gewähren: 1. Nutzen der Theorieen: 2. Aeltere Theorieen, das Daltonsche Gesetz; 3. Existenz der Hydrate in Lösung; 4. Diskussion der Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes; 5. Elektrische Kräfte zwischen Atomen, Faradays Gesetz; 6. Valenz und Affinität; 7. Entwicklung der Valenzlehre; 8. Zusammensetzung des Atoms, Elektronen; 9. Theorie der Gase; 10. Chemische Kinetik und Statik; 11. Einfluss von Temperatur und Druck, Dissociation; 12. Osmotischer Druck, allgemeine Gesetze gelöster Stoffe; 13. Elektrolytische Dissociation; 14. Ungelöste Probleme, Einwände.

Die Darstellung bringt vielfach eigene, selbständige Auffassungen, auch wo der Verf. nicht selbst in die Entwicklung der Wissenschaft eingegriffen hat. In dieser Hinsicht sei besonders auf die Erörterung der chemischen Konsequenzen der Elektronentheorie hingewiesen. Die genaue Kenntnis der klassischen Arbeiten von Berzelius, Faraday, Helmholtz kommt namentlich in der Behandlung der elektrochemischen Valenztheorie zur Geltung. Auch die Kritik der neuesten Anschauungen auf diesem Gebiet enthält mancherlei interessante eigene Gedanken. Wenn ich hier auch als Selbstbeteiligter nicht überall beipflichten möchte, so bin ich trotzdem weit entfernt davon, Andersgläubige in diesem Freihafen der Spekulation verketzern zu wollen.

Nur bezüglich des periodischen Systems sei es gestattet, hier anzuführen, dass die neuerdings durch die Autorität Mendelejews in Aufnahme gekommene Annahme einer „nullten" Gruppe, der sich auch der Verf. auf S. 84 anschliesst, meiner Ueberzeugung nach ein logisches Unding ist. Wenn man die Dinge beim richtigen Namen nennt, so hat das System damit eben neun und nicht acht Gruppen; man vernichtet damit die offenbar vorhandene Bedeutung der Zahl 8 für das System, die man nur nach einer Art Vogelstrausspolitik durch die sinnlose Ordnungszahl „die nullte" zu retten versucht [1]).

Ueberall gibt der Verf. seinen Ausführungen charakteristische Beobachtungsdaten oder Berechnungen zur Illustration bei und erreicht damit, dass der Leser über den Gegenstand exakt orientiert wird.

Wenn noch einem Wunsch für die künftigen Auflagen Ausdruck gegeben werden darf, so ist es der, dass auf die grosse Bedeutung der Nernstschen Theorie der elektrochemischen Potentiale für das Studium der chemischen Gleichgewichte und die Messung der Affinitätsgrössen eingegangen werde, was ich in dieser Auflage vermisst habe.

Die Darstellung ist sehr leicht und fesselnd geschrieben, so dass ich das Buch mit Genuss in einem Zuge gelesen habe. Die Uebersetzung ist also bestens gelungen.

Was das Exterieur des Werkes anlangt, so hätte der Verlag dem Buch eine seinem vorzüglichen Inhalt würdigere Ausstattung geben können, namentlich da der Preis in seiner Höhe durch den Umfang keineswegs berechtigt erscheint und der buchhändlerische Erfolg durch den berühmten Namen des Verf. ausser Zweifel steht.

R. A.

Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Von **C. Arnold.** 2. Aufl., VIII und 228 Seiten. Verlag von Leop. Voss. Hamburg und Leipzig 1906. Preis geb. 2 Mk.

Das **9**, 290 (1903) in erster Auflage angekündigte Werk liegt heute, nach dreijährigem Zwischenraum, in ungefähr auf den doppelten Umfang erweiterter Auflage vor. Die Vorzüge des Büchleins, die wir seiner Zeit hervorheben konnten, hat es sich erhalten, und die sorgfältige neue Bearbeitung hat mancherlei von den Bedenken beseitigt, die für die erste Form erhoben werden mussten. Vollständig ist allerdings auch jetzt noch all das übrig geblieben, was all solchen Repetitorien als Eigentümlichkeit anhaftet, nämlich die vielfach apodiktische Kürze der Darstellung und damit der Uebelstand, dass alles Vorgetragene den Eindruck gesicherter Kenntnisse macht, während es vielfach nur Hypothesen sind, die noch umfangreicher Stützen bedürfen.

Es scheint daher angebrachter, das Buch nicht als eine Einführung in die Anschauung der modernen Chemie zu bezeichnen, sondern als ein Repertitorium, nach dem man auf Grund ausführlichen Unterrichtes und vorhergegangenen Studiums ausführlicher Bücher

1) Vergl. hierüber meine Ausführungen in Ber d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 1386 u. 2330 (1905), sowie Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 366 ff. (1904).

den Inhalt der Wissenschaft rekapitulieren kann. In diesem Sinne darf es wiederum unseren Lesern als zweckentsprechend empfohlen werden. R. A.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen. (Ergänzung zu „Stahl und Eisen".) Ein Bericht über die Fortschritte auf allen Gebieten des Eisenhüttenwesens im Jahre 1903. Im Auftrage des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bearbeitet von **Otto Vogel.** 4. Jahrgang. Düsseldorf 1906. Kommissionsverlag von A. Bagel. Preis 10 Mk.

Der vorliegende Band bestätigt vollkommen das Urteil, das wir über die früheren Bände gefällt haben: Man kann das Jahrbuch aufs neue mit vollem Rechte als ein wertvolles und geradezu unentbehrliches Rüstzeug für den wissenschaftlich tätigen Eisenhüttenmann betrachten, es gleichzeitig aber auch als einen zuverlässigen Führer allen Fachgenossen empfehlen, die in Zweifelsfällen rasche Auskunft über irgend einen Gegenstand auf dem immer mehr sich ausdehnenden Gebiete des Eisenhüttenwesens und seiner Nebenzweige suchen. Inhaltlich ist das Jahrbuch wiederum stark gewachsen, die Zahl der Quellenangaben (2000 im Jahre 1901) ist auf 2600 gestiegen und nicht weniger als 141 Jahrbücher und Zeitschriften sind berücksichtigt worden; der Umfang ist nicht gewachsen, was in der Ankündigung als Vorteil hervorgehoben wird. Soll diese Beschränkung auf eine bestimmte Bogenzahl beibehalten werden, so ist das eine gewisse Gefahr, dass aus dem angenehm zu lesenden und die Fortschritte des Gebietes dem Leser in zusammenhängender Form beibringenden Jahresbericht eine Literaturzusammenstellung ohne Text wird. In vorliegendem Bande ist das stellenweise schon unangenehm auffallend, z. B. bei dem Kapitel „Elektrische Eisendarstellung und Oefen", das 38 Literaturausweise auf drei Seiten ohne Text enthält. Die wirtschaftliche Seite des Eisenhüttenwesens ist besonders eingehend behandelt (Statistik, Lohnfrage, Arbeiterverhältnisse u. s. w.). Das Kapitel über Werkanlagen wird auch Angehörige anderer Industriezweige sehr interessieren, wir verweisen hier nur auf folgende Stichworte, deren Aufzählung gleichzeitig den vielseitigen Inhalt des Jahrbuches zu veranschaulichen geeignet ist: Eisenbahnwagen und Lokomotiven, Drahtseil- und Eisenschienenbahnen, Verladevorrichtungen, Krane und Hebemagnete, Kondensationsanlagen, Dampfkessel und Dampfmaschinen, Dieselmotoren und Dampfturbinen, Heizung und Lüftung. Daneben beschäftigen sich noch weitere, umfangreiche Kapitel in eingehender Weise mit den sonstigen Hilfsgebieten des Eisenhüttenwesens (Brennstoffe und Feuerungen, feuerfestes Material und anderes mehr). H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Hoppe-Husmanns Anfangsgründe der Physik mit Einschluss mathematischer Geographie und Chemie. 31. Aufl. 604 S. mit 462 Fig. Bearbeitet von K. Knops. Verlag von Baedecker, Essen. 1906. Preis 6 Mk.

Metallgiesserei. Hilfsmittel, Arbeitsverfahren, Erzeugnisse und Kalkulationsregeln. Von Eduard Stahl. 170 S. mit 86 Figuren und 15 Legierungstabellen. Verlag von Graz & Gerlach, Freiberg. 1906. Preis 5 Mk.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Unter Mitwirkung vieler Fachgenossen, besonders Becquerel und Ramsay, herausgegeben von J. Stark. 3. Band, 2. Heft. Verlag von Hirzel. Leipzig. 1906.

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, Heft 8: Lichtstrahlung und Beleuchtung. Von Paul Högner. 66 S. 37 Fig. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 3 Mk., geb. 3,50 Mk.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

„Nadir", Fabrik elektrischer Messinstrumente, Kadelbach & Randhagen in Rixdorf bei Berlin, sandte uns ihre Liste I, 1906 über tragbare Präzisionsinstrumente, Spannungsmesser, Strommesser und Vorschaltwiderstände dazu.

Die General Electric Co. sandte uns eine von F. W. Willcox verfasste Broschüre über Glühlampen hoher Wirkung, ihren Wert und ihre Verwendung in der Centralstation.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Prof. Dr. E. Fischer wurde von der Royal Society von Neu-Süd-Wales zum auswärtigen Mitglied ernannt. — (Technische Hochschule.) Ausser einer Reihe von mechanischen und elektrotechnischen Instituten hat das bisher von Geheimrat Weeren geleitete metallurgische Laboratorium eine Erweiterung erfahren. Es gliedert sich jetzt in eine Abteilung für Eisenhüttenkunde mit Professor Mathesius als Vorsteher und drei ständigen Assistenten und in eine Abteilung für Metallhüttenkunde, deren Leitung der Nachfolger von Professor Weeren, Prof. Dr. Otto Doeltz übernehmen wird. Neben dem technisch-chemischen Institut ist ein chemisches Museum geschaffen, dem ebenfalls Geheimrat Witt vorsteht. — (Physik.-technische Reichsanstalt.) Prof. Dr. F. Mylius und Prof. Dr. H. Wiebe wurden zu Geheimen Regierungsräten ernannt.

Freiburg i. B. Privatdozent Dr. A. Windaus erhielt den Titel Professor.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 147. Fromont, jetzt Ingénieur des Mines, Brüssel (Forest), Avenues Brugmann et Albert-Elisabeth 201.

„ 413. Thiemann, jetzt Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel bei Aue (Erzgebirge).

„ 905. Stern, jetzt Mannheim L 12. Nr. 11.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 7. September 1906. Nr. 36. (S. 681—696.)

NOTIZ ZUR THEORIE DER VERSEIFUNG VON ESTERN MEHRWERTIGER ALKOHOLE.

Von *E. Abel.*

R. Kremann[1]) hat jüngst den wichtigen experimentellen Nachweis erbracht, dass die Verseifung von Glykoldiacetat und von Triacetin mit Alkali in homogener wässeriger Phase während ihres ganzen Verlaufes — bis auf einen nicht sehr wesentlichen Abfall der Geschwindigkeitskonstante in der letzten Phase des Prozesses — reaktionskinetisch nach bimolekularer Formel vor sich geht. Dieses Resultat erscheint mir insofern von besonderem Interesse, als dieses Ergebnis meines Erachtens dahin zu deuten ist, dass die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Zwischenstufen, über welche die Reaktion staffelweise vor sich geht, sich verhalten wie die Anzahl der in ihnen noch vorhandenen verseifbaren Gruppen, dass also bei Verseifung von Glykoldiacetat, die über Monoacetat führt, die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Ester sich wie 2 : 1, bei Verseifung von Triacetin, die über Di- und Monoacetin führt, die Verseifungsgeschwindigkeiten dieser drei Ester sich wie 3 : 2 : 1 verhalten. Wie ich nämlich jüngst[2]) bei der Diskussion der für die Triglyceridverseifung möglichen Reaktionsschemen gezeigt habe, und in einer demnächst erscheinenden Notiz[3]) über Stufenreaktionen allgemein nachgewiesen zu haben glaube, findet bei Zerlegung mehrwertiger Ester durch Alkali in homogener Lösung gerade die Stufenfolge der genannten Art — und zwar mutatis mutandis unabhängig von der Zahl der verseifbaren Gruppen — in der Reaktionskonstanten zweiter Ordnung ihren reaktionskinetischen Ausdruck. Die weitere theoretische Möglichkeit, den bimolekularen Verlauf durch ein ungemeines Ueberwiegen der partiellen Zersetzungsgeschwindigkeit aller folgenden Stufen gegenüber der ersten zu deuten, ist an und für sich höchst unwahrscheinlich, bei Triacetin überdies durch die Versuche A. C. Geitels[1]) direkt widerlegt.

Angesichts des Befundes Kremanns ist es nun auch sehr naheliegend, die im vorhergehenden gegebene Interpretation auch auf die Verseifung durch das Lösungsmittel Wasser, also auch auf die Katalyse mehrwertiger Ester zu übertragen. Die seiner Zeit von R. Löwenherz[2]) und späterhin auch von A. C. Geitel[3]) im Falle der Katalyse von Triacetin ermittelte Reaktionskonstante erster Ordnung lässt sich nämlich, wie ich an der angeführten Stelle dargelegt habe, gleichfalls im Sinne stufenweiser Zerlegung mit dem partiellen Geschwindigkeitsverhältnisse 3 : 2 : 1 interpretieren, ohne dass aber hier auf rein kinetischem Wege ein Entscheid zwischen dieser Art der Verseifung und direkt totaler Katalyse möglich wäre. Im Sinne obiger Ausführungen scheint mir aus Analogiegründen — zumindest bei den in Rede stehenden Estern — die erstere Auffassung sehr an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen.

Schliesslich entsteht die Frage, wie dieses überraschend einfache, ganzzahlige Verhältnis[4]), das sich wohl auch noch bei anderen als den beiden genannten, sehr verschiedenartigen mehrwertigen Estern wird nachweisen lassen, molekulartheoretisch zu deuten wäre. Es scheint mir, dass eine sinngemässe Erweiterung der üblichen kinetischen Auffassung, wonach der Reaktionsfortschritt während einer gewissen Zeit gegeben ist durch einen der bezüglichen Reaktion eigentümlichen Bruchteil der in der betreffenden Zeit zusammenstossenden Moleküle,

---

1) Sitz.-Ber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss., Wien, math. naturw. Kl., **115**, Abt. IIb, 349 (1906).

2) „Theorie der Triglyceridverseifung" in Ulzer-Klimont, Allg. und phys. Chemie der Fette, 220ff.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie. — Daselbst sind die die jeweiligen Konzentrationen der Zwischenstufen und des noch vorhandenen Alkalis bestimmenden Gleichungen in allgemeiner Form abgeleitet, durch deren Spezialisierung man zu dem obigen Sonderfall gelangt. Dass unter den genannten Verhältnissen der zeitliche Verlauf der Alkaliabnahme in der Tat nach bimolekularem Schema erfolgt, lässt sich auch, beispielsweise für Triacetin, direkt durch Addition der drei Differentialgleichungen

$$\frac{dz_3}{dt} = 3\,k_1\,(a - z_3)$$
$$\frac{dz_2}{dt} = 2\,k_1\,(z_3 - z_2)$$
$$\frac{dz_1}{dt} = k_1\,(z_2 - z_1)$$

verifizieren. (Die Bedeutung der Buchstaben findet sich l. c.).

---

1) Journ. f. prakt. Chemie **57**, 113 (1898).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 389 (1894).

3) Journ. f. prakt. Chemie **55**, 429 (1897).

4) Ich möchte jedoch nicht zu bemerken unterlassen, dass aus Stetigkeitsgründen und unter Berücksichtigung unvermeidlicher Versuchsfehler auch ein der ganzzahligen Relation 3 : 2 : 1 nur angenähertes Verhältnis eine scheinbare Konstante nach bimolekularer Reaktionsformel ergeben könnte, obwohl dann die exakte Beziehung zwischen Verseifungsdauer und Alkaliabnahme viel komplizierterer Natur ist.

unmittelbar zu einer Veranschaulichkeit dieses einfachen Zahlenverhältnisses führen kann. Bedenken wir nämlich, dass für den Fortschritt einer Reaktion, die sich zwischen *OH'*- und Estermolekülen abspielt, in erster Linie nicht das blosse Auftreffen der *OH'*-Ionen irgendwo auf das grosse, kompliziert gebaute Estermolekül maassgebend sein wird, sondern dass wohl unmittelbar das Radikal, das an der Reaktion beteiligt ist, getroffen sein muss, um sich abspalten und in Reaktion treten zu können, so erkennt man leicht, dass ein Molekül ceteris paribus, also insbesondere bei gleichen molekularen Konzentrationen der zusammenstossenden (reagierenden) Molekülgattungen, ein in ihm enthaltenes Radikal *n* mal leichter abspalten wird, wenn es deren *n* enthält, als wenn ein sonst analog gebautes Molekül gleicher Konzentration von den zur betreffenden Reaktion erforderlichen Radikalen nur ein einziges aufweist. Voraussetzung ist natürlich hierbei, dass (im Mittel) jedes der vorhandenen Radikale unbeschadet der Gegenwart weiterer gleichartiger Komplexe den Stössen der anprallenden *OH'*-Ionen qualitativ und quantitativ in gleicher Weise ausgesetzt ist, und dass auch der Nutzeffekt der Zusammenstösse, d. h. ihr zum tatsächlichen Reaktionsfortschritt führender Bruchteil der gleiche ist. Die im allgemeinen grosse chemische Analogie zwischen mehrwertigen Estern und ihren partiellen Verseifungsprodukten mag zur Deutung des genannten Verhaltens angeführt werden, wenn auch diese Aehnlichkeit, die sich ja auch bei anderen partiell verlaufenden, dem besprochenen Geschwindigkeitsverhältnisse jedoch nicht unterliegenden Reaktionen vorfindet, zur Erklärung der angeführten kinetischen Besonderheiten offenbar nicht hinreichend ist.

Wien, im Juli 1906.

(Eingegangen: 25. Juli.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

1. Elektrolyse organischer Stoffe.

J. Hamonet (Bull. Soc. Chim. Paris **33**, 513 bis 525 [1905]) hat die schon früher (Compt. rend. **132**, 259 bis 261 [1901]; Z. f. Elektroch. **7**, 779) beschriebene Elektrolyse des β-Oxypropionsäureamyläthers in grösserem Maassstab und in einem abgeänderten Apparat durchgeführt und grössere Mengen von 1,4-Butandioldiamyläther erhalten:

$$2\,C_5H_{11}O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOK = 2\,K + 2\,CO_2 + C_5H_{11}O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OC_5H_{11}.$$

A. Wohl und H. Schweitzer (Ber. **39**, 890 bis 897 [1906]) gewinnen durch Elektrolyse der *K*-Salze von Acetalsäuren in verhältnismässig befriedigender Ausbeute die Doppelacetale von Dialdehyden. Sie empfehlen als Zersetzungszelle ein grosses Probierglas, eingebettet in Eis und versehen mit einem 3 cm hohen, der Glaswand dicht anliegenden Rohr aus *Ni*-Drahtnetz als Kathode, sowie einem $^1/_2$ mm dicken, in eine Spirale mit zehn Windungen von 1 cm Durchmesser gewickelten *Pt*-Draht als Anode: 8 bis 10 Volt erzeugen einen Strom von 3 Amp. Der Elektrolyt schäumt sehr stark, und man füllt deshalb anfänglich nur einen kleinen Teil desselben ein; ist durch die Elektrolyse eine zusammenhängende Schicht öligen Acetals entstanden, so hört das Schäumen auf und man gibt den gesamten Elektrolyten in die Zelle. Jeweils werden 20 g Acetalsäuresalz, gelöst in 10 ccm Wasser 2 bis 3 Stunden lang elektrolysiert und während dieser Zeit ein langsamer Strom CO_2 durch den Elektrolyten geleitet, der rührt und gleichzeitig freies Alkali neutralisiert. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der ganze flüssige und feste Inhalt der Zelle in einen Scheidetrichter gebracht, das Oel abgehoben, die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit dem Oel vereinigt, mit Pottasche getrocknet, verdampft und der Rückstand bei 20 mm Druck fraktioniert destilliert.

Auf diesem Wege wurden dargestellt:

1. Succindialdehydtetraäthylacetal aus β Diäthoxypropionsaurem *K*:

$$2\,KOOC\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 = 2\,K + 2\,CO_2 + (C_2H_5O)_2\,CH\cdot CH_2 - CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2.$$

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 116° bei 20 mm; Ausbeute bis 60% der Theorie.

2. Adipinsäuredialdehydtetraäthylacetal aus γ-Diäthoxybuttersäuren *K*:

$$2\,KOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 = 2\,K + 2\,CO_2 + (C_2H_5O)_2\,CH\cdot CH_2\cdot CH_2 - CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2.$$

Farbloses Oel vom Siedepunkt 155° bei 20 mm; Ausbeute 35% der Theorie. Im Vorlauf der fraktionierten Destillation findet sich Akroleïnacetal, als normales Nebenprodukt entstanden, nach der Gleichung:

$$2\,KOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 = 2K + CO_2 + HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 + CH_2 = CH\cdot CH(OC_2H_5)_2.$$

Durch verdünnte Schwefelsäure lassen sich die Acetale leicht in die Dialdehyde und Aethylalkohol spalten und somit sind durch die beschriebene elektrochemische Synthese die bisher nur sehr schwer erhältlichen, chemisch sehr interessanten Dialdehyde leichter zugänglich geworden.

J. Walker und Annie P. Walker (Proceedings Chem. Soc. Lond. **21**, 210 [1905]) stellen fest, dass die kristalline Substanz, welche sich bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Na-Salzes des Diäthylmalonsäuremonoäthylesters, $(C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)(COONa)$, an der Anode abscheidet, aus Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid,

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_2C\cdot CO \\ \qquad\quad | \quad \rangle O, \\ (C_2H_5)_2C\cdot CO \end{array}$$

besteht. Das Anhydrid bildet bei 86° schmelzende, bei 270° siedende Nadeln; von Alkalien wird es schwer angegriffen, durch Na-methylat aber leicht in tetraäthylbernsteinsäuremethylestersaures Na verwandelt.

J. Walker und J. K. Wood (Proceedings Chem. Soc. Lond. **22**, 104 [1905]; Journ. Chem. Soc. Lond. **89**, 598 bis 604) haben durch Elektrolyse einer konzentrierten wässerigen Lösung des Na-Salzes des ββ-Dimethylglutarsäuremonoäthylesters ein Oel erhalten, aus dem sich ββ'β'β'-Tetramethylsuberinsäureäthylester als dicke, farblose, bei 292° siedende Flüssigkeit erhalten liess:

$$\begin{array}{l} 2\,C_2H_5OOC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COONa \\ \quad = 2\,Na + 2\,CO_2 + C_2H_5OOC\cdot CH_2\cdot \\ \cdot C(CH_3)_2CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2CH_2\cdot COOC_2H_5. \end{array}$$

Durch Verseifung dieses Esters gewinnt man aus Alkohol farblose, bei 164° schmelzende Kristalle, die freie ββ'β'β'-Tetramethylsuberinsäure.

ββ-Dimethylglutarsaures Na wird bei der Elektrolyse tiefgreifend zersetzt und gibt neben CO_2 und CO nur eine geringe Menge eines Pentens, das sich als as-Methyläthyläthylen (Siedepunkt 31 bis 33°) erweist:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot COONa \\ | \\ C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2\cdot COONa \end{array} = 2\,Na + 2\,CO_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = CH_2 \\ | \\ CH_2CH_3 \end{array}$$

$$\left(\text{statt} \left[\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right]\right).$$

Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes zwingt zur Annahme der Wanderung einer Methylgruppe; ein ähnlicher Vorgang ist bereits beobachtet gelegentlich der Elektrolyse des d-Camphersäuremonomethylestersauren Na (Walker und Cormack, Proceedings Chem. Soc. Lond. **16**, 58 [1900]), wobei sich β-Campholytsäure (früher Isolauronolsäure genannt) bildet:

$$2\left|\begin{array}{l} CH_2 - CH\cdot COOCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad C(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \\ CH_2 - C(CH_3)COONa \end{array}\right. = 2\,Na + CO_2$$

$$+\left|\begin{array}{l} CH_2 - CH\cdot COOCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad C(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \\ CH_2 - C(CH_3)COOH \end{array}\right. +\left|\begin{array}{l} CH_2 - C\cdot COOCH_3 \\ \qquad\ \| \\ \qquad C\cdot CH_3 \\ \qquad\ | \\ CH_2 - C(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

$$\left(\text{statt} \left|\begin{array}{l} CH_2 - CH\cdot COOCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad C(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \\ CH = C(CH_3) \end{array}\right.\right).$$

Hieran reiht sich der Befund von B. L. Vanzetti (Atti R. Accad. d. Linc. **15**, I, 574 [1905]), wonach Adipinsaures K bei der Elektrolyse seiner wässerigen Lösung gleichfalls tiefgreifende Zersetzung erleidet unter reichlicher Bildung von CO_2 neben wenig CO, O und Butylenen, die als Bromadditionsprodukte gefasst wurden:

$$\begin{array}{l} KOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOK \\ = 2\,K + 2\,CO_2 + \left\{\begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot CH = CH_2 \\ CH_3\cdot CH = CH\cdot CH_3 \end{array}\right. \text{und} \end{array}$$

$$\left(\text{statt } \underbrace{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}\right)$$

(vergl. L. Vanzetti, Z. f. Elektroch. **11**, 274 Ref. [1905]).

Der auffällige ätherartige Geruch bei der Elektrolyse rührt von Alkoholen und Aethern her, die als geringfügige Nebenprodukte auftreten.

Ueber die Elektrolyse von Glykokoll berichte O. Kühling (Ber. **38**, 1638 bis 1646 [1905]). Als inneres Salz der Aminoessigsäure ist Glykokoll im dissociierten Zustand gleichzeitig Anion und Kation:

$$\underbrace{H_3N\cdot CH_2\cdot COO} \rightleftarrows {}^{\cdot}H_3N\cdot CH_2\cdot COO';$$

eine Stromleitung unter Wanderung der Ionen kann also, wenn überhaupt, nur eintreten unter Zerreissung der Molekel. In der Tat leitet eine wässerige Lösung von Aminoessigsäure nur äusserst schlecht und die Zunahme der Leitfähigkeit bei längerer Einwirkung des Stromes ist auf die Entstehung besser leitender Zersetzungsprodukte zurückzuführen. Elektrolysiert wurde in einem Hofmannschen **U**-Rohr mit Pt-Elektroden, und die Stromstärke betrug trotz einer Spannung von 110 Volt anfänglich nur 0,0015 Amp., im Verlauf von 226 Stunden ansteigend auf 0,052 Amp. Das Kathodengas be-

stand aus reinem H, das Anodengas aus einem Gemisch von CO_2, CO und O; der Elektrolyt enthielt neben NH_3 so geringe Mengen von Amin, dass eine chemische Feststellung unmöglich war, ferner Ameisensäure, aber weder Oxalsäure, noch Essigsäure. Eine Entscheidung, ob etwa die dissociierten Molen nach dem Schema: H_3N/CH_2COO oder H_3NCH_2/COO zerfallen, lässt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten. (Die gesamten Zersetzungsprodukte sind wohl rein sekundärer Natur, wofür auch die Angabe spricht, dass bei Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten durch Zusatz von K_2SO_4 die Zersetzung des Glykokolls viel rascher und unter Bildung der nämlichen Zersetzungsprodukte verläuft. D. Ref.)

Nach C. Ulpiani und G. A. Rodano (Atti R. Accad. d. Linc. **14**, I, 110 bis 114 [1905]) entsteht bei der Elektrolyse von Natriumcyanmalonsäureäthylester Dicyanmethantetrakarbonsäureäthylester in einer Ausbeute von 21 %:

$$2\,Na(CN)\,C(COOC_2H_5)_2 = 2\,Na + (C_2H_5OOC)_2\,C(CN) - C(CN)(COOC_2H_5)_2.$$

Der Tetrakarbonsäureester kristallisiert aus 60 prozentigem Alkohol mit $1\frac{1}{2}\,H_2O$ und schmilzt bei 56 bis 57°.

Dieselben haben das saure Na-Salz des Oximinomalonsäureesters,

$$[NaON = C(COOC_2H_5)_2 + HON = C(COOC_2H_5)_2]$$

in fünfprozentiger wässeriger Lösung in einem Becherglas zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert. Unter kräftiger H-Entwicklung an der Kathode bildet sich an der Anode ein in Alkali unlösliches Oel, der Dinitrosoäthantetrakarbonsäureäthylester:

$$2\,NaON = C(C_2H_5)_2 = 2\,Na + (C_2H_5OOC)_2\,C(NO) - C(NO)(COOC_2H_5)_2.$$

Aehnlich liefert der α-Oximinopropionsäureäthylester, suspendiert in einer K-karbonatlösung, welche $^1/_{10}$ der zur Bildung des K-Salzes erforderlichen Menge K_2CO_3 enthält, den in Alkali unlöslichen, öligen Dinitrosobutandikarbonsäureäthylester:

$$2\,NaON = C(CH_3)(COOC_2H_5) = 2\,Na + C_2H_5OOC\cdot C(CH_3)(NO) - C(CH_3)(NO)\,COOC_2H_5$$

und der α-Oximinobuttersäureäthylester den Dinitrosohexandikarbonsäureäthylester:

$$2\,NaON = C(CH_2\cdot CH_3)\,COOC_2H_5 = 2\,Na + C_2H_5OOC(CH_3\cdot CH_2)\,C(NO) - C(NO)(CH_3\cdot CH_2)\,COOC_2H_5$$

als in Alkalien unlösliches Oel.

J. Shukoff (Ber. **38**, 2691 [1905]) hat festgestellt, dass Diäthylthalliumchlorid, $(C_2H_5)_2TlCl$, ein guter Elektrolyt, jedoch in stark verdünnten Lösungen erheblich hydrolytisch dissociiert ist. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Chlorids zwischen Pt-Elektroden scheidet sich auf der Kathode unter Gasentwicklung metallisches Tl ab. Das Gas brennt mit leuchtender Flamme und enthält etwa 15 % durch Brom absorbierbare ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die später genauer untersucht werden sollen.

Nach E. Pannain (Gaz. chim. ital. **35**, II, 94 bis 100 [1905]) werden Succinimid und Phtalimid in einem mässigen Ueberschuss von Kalilauge gelöst, und zwar ohne Diaphragma, aber in einem **H**-Rohr derart elektrolysiert, dass Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich nicht mischen, im wesentlichen nur hydrolysiert:

$$\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \qquad\quad \rangle NK \\ CH_2 - CO \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} CH_2\cdot COOK \\ | \\ CH_2\cdot COOH \end{matrix} + NH_3$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix}\rangle NK \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup COOK \\ \diagdown CONH_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup COOK \\ \diagdown COOH \end{matrix} + NH_4.$$

Aus Succinimid entsteht saures bernsteinsaures K und NH_3, aus Phtalimid erst phtalaminsaures K, dann saures phtalsaures K und NH_3. Die ursprünglich alkalische Anodenflüssigkeit wird immer saurer und scheidet schliesslich freie Säure aus, während an der Kathode neben H zuehmend NH_3 entweicht.

M. G. Levi und M. Voghera (Gaz. chim. ital **35**, I, 277 bis 290 [1905]) haben unter Benutzung einer Pukall-Porzellanzelle als Diaphragma $KSCN$, KJ und NaJ, in Aceton und in Pyridin gelöst, elektrolysiert. Jeder Wassergehalt der Lösungsmittel war ausgeschlossen. In Aceton liefern alle drei Salze an der Kathode die Verbindung

$CH_3\cdot C(OK) = CH_2$, bezw. $CH_3\cdot C(ONa) = CH_2$, welche sich mit Wasser in Aceton und Alkali umsetzt:

1. $CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + K = CH_3\cdot C(OK) = CH_2 + H,$

2. $CH_3\cdot C(OK) = CH_2 + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + KOH.$

An der Anode geben KJ und NaJ freies Jod, Rhodankalium dagegen eine gelbe, flockige Ausscheidung, welche ungebeizte Baumwolle gelb färbt, also (unreines) Kanarin ist.

In Pyridin gelöstes Rhodankalium liefert an der Kathode eine grünlichbraune Substanz, der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel C_5H_4NK zukommt, so dass man sie als ein Pyridinkalium auffassen kann.

Beim Trocknen zersetzt sich die Verbindung ruhig oder unter Explosion. Mit den Angaben anderer Forscher, welche in Pyridinlösung aus Alkalisalzen an der Kathode Alkalimetalle erhalten haben, lässt sich dieser Befund nur unter der Annahme vereinigen, dass bei geringer Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen entladenem Alkalimetallion und Pyridin und bei höherer Stromdichte freies Alkalimetall auftritt.

2. Elektrochemische Reduktionen.

C. Marie (Compt. rend. **140**, 1248 bis 1250 [1905]) macht Angaben über die elektrochemische Reduktion der drei Nitrozimmtsäuren

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$$

in alkalischer Lösung an Pt-Kathoden unter Benutzung eines Diaphragmas. *m*- und *p*-Nitrozimmtsäure liefern *m*-, bezw. *p*-Azoxyzimmtsäure. *m*-Azoxyzimmtsäure

$$HOOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_4N \overset{O}{\frown} NC_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$$

schmilzt bei 335 bis 337°, die *p*-Verbindung zersetzt sich oberhalb 360° ohne zu schmelzen; die Na-Salze beider Säuren sind in Wasser mässig löslich; ihre Löslichkeit wird durch Zusatz von Soda sehr stark vermindert. Als Nebenprodukte der Reduktion treten Aminozimmtsäure auf, und zwar bei der *m*-Nitrozimmtsäure bis zu 25% *m*-Aminozimmtsäure

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH,$$

bei der *p*-Nitrozimmtsäure dagegen *p*-Aminohydrozimmtsäure

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Denn die H-Anlagerung geht bei der *p*-Aminozimmtsäure $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$ im Gegensatz zur *m*-Verbindung so leicht vor sich, dass die Reduktion einer alkalischen Lösung von *p*-Aminozimmtsäure an einer Hg-Kathode der beste Weg zur Gewinnung von *p*-Aminohydrozimmtsäure ist. Unter den gleichen Bedingungen wie die *m*- und *p*-Nitrosäure reduziert, liefert die *o*-Nitrozimmtsäure keine Azoxysäure.

P. Farup (Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 231 bis 251 [1906]) hat eingehende Versuche über die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion von Azobenzol $C_6H_5N = NC_6H_5$ zu Hydrazobenzol

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5$$

gemacht, die fortgesetzt werden. Hier sei nur berichtet, dass die Abhängigkeit der maximalen Stromdichte, gekennzeichnet durch den Eintritt sichtbarer kathodischer H-Entwicklung, von der Rührung untersucht wird, wobei als Elektrolyt wässerig alkoholische Natronlauge von bestimmter Konzentration dient, in welcher gewogene Mengen Azobenzol aufgelöst sind. Bei konstanter langsamer Drehung des Rührers ist die kathodische Reduktionsgeschwindigkeit für mässig konzentrierte Lösungen von Azobenzol (0,025 bis 0,07 n.) fast genau proportional der Konzentration, während für verdünnte Lösungen die Geschwindigkeitskonstante mit der Verdünnung deutlich ansteigt. Bei gleichbleibender Konzentration wächst die Reduktionswirkung anfangs stark mit der Umdrehungszahl des Rührers; dieses Anwachsen verlangsamt sich stetig bei höheren Tourenzahlen und hört auf bei einer Tourenzahl von 5000 in 1 Minute. Vom Wassergehalt des Elektrolyten ist die Reduktionsgeschwindigkeit fast unabhängig; sie sinkt etwas mit steigendem Gehalt an $NaOH$.

Nach R. Hermann (Monatsh. f. Chemie **26**, 1021 bis 1037 [1905]) lässt sich *p*-Nitrophenyldiguanidsulfat leicht zum *p*-Aminophenyldiguanidsulfat reduzieren

$$\underset{(NO_2)}{C_6H_4}\,NH - \underset{\|\,NH}{C} - NH - \underset{\|\,NH}{C} - NH_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{(NH_2)}{C_6H_4}\,NH - \underset{\|\,NH}{C} - CN - \underset{\|\,NH}{C} - NH_2 \cdot H_2SO_4,$$

wenn man das Salz in wässerig-alkoholischer, mit H_2SO_4 angesäuerter Lösung an einer Pb-Kathode elektrolysiert.

K. Friedländer (Ber. **38**, 2839 [1905]) hat das Gattermannsche Reduktionsverfahren auf *m*-Nitro-γ-Stilbazol angewendet und 1-Amino-4-Oxy-γ-Stilbazol erhalten:

$$C_5H_4N \cdot CN = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 4H$$
$$= C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot NHOH + H_2O.$$
$$\downarrow$$
$$C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_3 <^{NH_2}_{OH}.$$

Aus Aceton kleine, glasglänzende, bei 123° schmelzende Kristalle.

Bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzophenons nach dem Verfahren von Elbs haben C. Baezner und A. Gardiol (Ber. **39**, 2514 [1906]) dasselbe Produkt erhalten wie bei der Reduktion mit Al-Amalgam, nämlich das Anhydro-*o*-Hydroxylaminodiphenylkarbinol:

$$C_6H_4 <^{CO \cdot C_6H_5}_{NO_2} + 6H = C_6H_4 <^{CH(OH) \cdot C_6H_5}_{NHOH} + H_2O;$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4 <^{CH \cdot C_6H_5}_{NH} > O \quad = H_2O.$$

Anode und Kathode aus *Pb*; Kathodenflüssigkeit: 2 g *o*-Nitrobenzophenon, 33 ccm Alkohol von 96 %, 6,6 ccm Wasser, 0,4 g *Na*-Acetat; Anodenflüssigkeit: kalt gesättigte Sodalösung. Nach Zufuhr von etwas mehr als der berechneten Strommenge destilliert man die braune Kathodenflüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, saugt ab, kristallisiert aus Benzol-Ligroïn und erhält 1,5 g reines Reduktionsprodukt in weissen, starkglänzenden, bei 116° schmelzenden Kristallen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 167637 [1904] von C. A. F. Boehringer und Söhne gelingt die technische Darstellung von Aminoguanidin durch kathodische Reduktion von Nitroguanidin

$$HN = C\left\langle\begin{matrix} NH \cdot NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right. + 6H = HN$$
$$= C\left\langle\begin{matrix} NH \cdot NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right. + 2H_2O$$

unter folgenden Bedingungen: 1. muss die Kathode aus aufgerauhtem Zinn bestehen; man erreicht diese Beschaffenheit am besten durch Zusatz von Zinnchlorür zum Elektrolyten. 2. Darf der Elektrolyt nur ganz schwach sauer sein, und da sich Nitroguanidin unter diesen Umständen nur wenig löst, so muss man es durch kräftige Rührung fein aufgeschlämmt halten. 3. Darf die Temperatur nicht über 8 bis 10° steigen.

Kathodenflüssigkeit: 1,04 *K* Nitroguanidin, mittels eines Rührers in 34 Litern mit H_2SO_4 schwach angesäuerten Wassers aufgeschlämmt; Kathode: aufgerauhtes *Sn*; durch Kühlung wird die Temperatur auf 10° gehalten. Während der Elektrolyse wird zeitweilig so viel H_2SO_4 zugesetzt, dass das entstandene Amin eben gebunden wird und die Lösung fast neutral bleibt. Stromdichte 250 Amp/qm. Das Aminoguanidin wird auf bekannte Weise in einer Ausbeute über 80 % abgeschieden.

Bisher fehlte ein brauchbares elektrochemisches Verfahren, um Nitrokörper zu Hydroxylaminen zu reduzieren, da in alkalischer Lösung wesentlich Azokörper, in saurer Amin oder Aminophenole entstehen, während eine von Anfang bis zu Ende des Versuchs stets ganz schwach saurer, nahezu neutral bleibende Lösung die Gewinnung von Hydroxylaminen erhoffen lässt. K. Brand (Ber. 38, 3076 bis 3078 [1905]) hat nunmehr in Gestalt einer Lösung von essigsaurem *Na* in verdünnter Essigsäure einen geeigneten, praktisch neutralen Elektrolyten eingeführt, der zugleich gut leitet und folglich einen geringen Energieaufwand und geringe Wärmeentwicklung im Bade bedingt. Genaue Vorschriften zur Darstellung von Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol (I),

$$C_6H_5NO_2 + 4H = C_6H_9NHOH + H_2O$$

p-Chlorphenylhydroxylamin aus *p*-Chlornitrobenzol (II)

$$\underset{Cl}{\overset{NO_2}{C_6H_4}} \rightarrow \underset{Cl}{\overset{NHOH}{C_6H_4}}$$

und *m*-Nitrophenylhydroxylamin aus *m*-Dinitrobenzol (III)

$$\overset{NO_2}{C_6H_4}NO_2 \rightarrow \overset{NHOH}{C_6H_4}NO_2$$

sind in folgendem wiedergegeben. Auf alle Fälle müssen die Nitrokörper, um gute Ausbeuten zu geben, sorgfältig gereinigt werden.

I. Bad: Ein Glasstutzen mit einer Tonzelle von 750 ccm, die als Kathodenraum dient. Um sie herumgewickelt ein langes Bleirohr als Anode; durchfliessendes Kühlwasser hält die Badwärme auf 20 bis 25°.

Kathodenflüssigkeit: Eine feine Suspension (durch einen Wittschen Rührer erzeugt) von 50 g Nitrobenzol in einer Lösung von 20 g kristallisiertem *Na*-Acetat und 15 g Eisessig in 300 bis 400 ccm Wasser.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.

Kathode: *Ni*-Drahtnetz von 3 bis 4 qdm Oberfläche.

Eine Spannung von 6 bis 8 Volt liefert 6 bis 10 Amp.; man führt wenig mehr als die berechnete Strommenge zu; sobald die berechnete Zufuhr erreicht ist, setzt pünktlich lebhafte Wasserstoffentwicklung an. Kathode und Tonzelle überziehen sich mit feinen Kristallen von Phenylhydroxylamin, die man nach dem Ausgiessen der Kathodenflüssigkeit mit lauem Wasser ablöst; beide Lösungen werden von einigen Tropfen ausgeschiedenen Azoxybenzols abfiltriert und mit Eis rasch abgekühlt. Es scheiden sich reichlich farblose lange Nadeln von Phenylhydroxylamin aus; man saugt sie ab und sättigt die Mutterlauge mit gepulvertem Kochsalz, wodurch eine zweite, ebenfalls weisse Kristallisation erzielt wird. In der Mutterlauge bleibt etwas Anilin. Im ganzen gewinnt man von 32 g Phenylhydroxylamin, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 81 bis 82° schmilzt.

II. Kathodenflüssigkeit: Eine Lösung von 25 g *p*-Chlornitrobenzol in 200 ccm Alkohol von 96 %, durch kräftige Rührung gemischt mit einer Lösung von 20 g *Na*-Acetat und 10 ccm Eisessig in 100 ccm Wasser. Sonstige Versuchsbedingungen wie bei I. Nach Beendigung der Elektrolyse neutralisiert man mit Magnesia und destilliert rasch den Alkohol im Vakuum ab. Als Rückstand erhält man eine wässerige Flüssigkeit mit einem rasch erstarrenden Oel; die Flüssigkeit sättigt man mit Kochsalz und kühlt sie mit Eis, worauf feine Blättchen

ausfallen. Diese kristallisiert man samt dem erstarrten Oel aus Petroläther um und gewinnt so reines *p*-Chlorphenylhydroxylamin in farblosen, bei 87 bis 88° schmelzenden Blättchen.

III. Kathodenflüssigkeit: Eine heisse Lösung von 25 g *m*-Dinitrobenzol und 20 g *Na*-Acetat (Brand, Ber. **38**, 4009) in 250 ccm Alkohol, 10 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser; kräftige Rührung.

Anodenflüssigkeit: 20prozentige Schwefelsäure.

Anode: Gelochter *Pb*-Blechcylinder im Zwischenraum zwischen Becher und Tonzelle.

Kathode: Da die Erfahrung gezeigt hat, dass die Ausbeute an einer *Ag*-Kathode höher ist als an einer aus *Ni*, so benutzt man einen *Cu*-Drahtnetzcylinder, der in einer Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch versilbert ist.

Stromstärke 10 bis 12 Amp. bei einer Betriebsspannung von 8 bis 10 Volt; die Stromwärme hält die Badwärme auf 70 bis 80°. Stromzufuhr 980 bis 1000 Ampèreminuten statt der berechneten 960 Ampèreminuten. Nach Beendigung der Elektrolyse destilliert man den Alkohol im Vakuum rasch ab, wobei eine gelbe Lösung und ein gelbes, allmählich erstarrendes Oel zurückbleiben; die Lösung scheidet beim Sättigen mit Kochsalz und Abkühlen mit Eis gelbe Kristalle ab, die man absaugt, samt dem erstarrten Oel auf Ton abpresst, trocknet und aus wenig siedendem Benzol umkristallisiert, Das so gewonnene reine *m*-Nitrophenylhydroxylamin bildet derbe, gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 118⁵ bis 119°.

Die zuletzt (unter III) beschriebene Reduktion des *m*-Dinitrobenzols zum *m*-Nitrophenylhydroxylamin ist der erste Fall einer glatt verlaufenden partiellen Reduktion eines Dinitrokörpers auf elektrochemischem Wege. K. Brand hat den Gegenstand sofort verfolgt und macht darüber nähere Angaben (Ber. **38**, 4012 bis 4015 [1905]). Auf das *m*-Dinitrobenzol in alkalischer Lösung lässt sich das Verfahren von Elbs zur Darstellung von Azokörpern nicht anwenden, weil sich sogleich feste Stoffe aus der Kathodenflüssigkeit auf die *Ni*-Drahtnetzelektrode niedergeschlagen und jede weitere Reduktion verhindern; die Verwendung einer *Hg*-Kathode, an der keine Ausscheidung festhaften kann, beseitigt diese Störung, und so gelingt die Reduktion zum *m*-Dinitrazoxybenzol (I). In saurer Lösung liefert das *m*-Dinitrobenzol nach den bisher bekannten elektrochemischen Reduktionsmethoden im wesentlichen *m*-Diaminobenzol, nach Gattermann *o*-*p*-Diaminophenol; unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen gelingt es jedoch, die eine Nitrogruppe zur Amidogruppe zu reduzieren, ohne dass die andere angegriffen wird, also *m*-Nitranilin zu erhalten (II).

I. $C_6H_4(NO_2)_2 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(O)N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

Als Kathodenraum dient ein Glasstutzen von 1½ Liter, dessen Boden mit einer 2 bis 3 cm hohen *Hg*-Schicht als Kathode bedeckt ist. In den Stutzen ragt eine Tonzelle oder eine Bernfeldsche Asbestzelle als Anodenraum so weit hinein, dass ihr Boden noch 4 bis 5 cm von der *Hg*-Oberfläche entfernt bleibt. Die Zelle ist in die Klammer eines Stativs eingesperrt und so weit an die Seite des Stutzens geschoben, dass in diesem bequem Raum für den Rührer bleibt. Ein durch ein Glasrohr gesteckter Eisendraht besorgt die Stromleitung zum *Hg*. Die Anode besteht aus *Pb*-Blech. Kathodenflüssigkeit: Eine siedend heisse Lösung von 50 g *m*-Dinitrobenzol und 30 g *Na*-Acetat in 300 ccm Alkohol, 250 ccm Essigester und 150 ccm Wasser. (Der Essigester verhindert ein starkes Ansteigen der Alkalität des Elektrolyten.) Anodenflüssigkeit: Gesättigte Sodalösung. Die Stromstärke steigt bei 18 Volt Spannung langsam von 1,5 Amp. auf 4 Amp.; zugeführt wurden 1450 Amèreminuten statt der berechneten 1440 Ampèreminuten. Gleich nach Stromschluss färbt sich die Kathodenflüssigkeit schön blauviolett und bald darauf beginnt die Abscheidung des Dinitroazoxzbenzols in Form eines graugelben Pulvers. Nach Unterbrechung des Stromes lässt man behufs Aufarbeitung noch vorhandenen *Na*-Amalgams den Rührer noch einige Minuten laufen und trennt dann im Scheidetrichter das *Hg* von der Kathodenflüssigkeit und dem darin schwimmenden Azokörper. Dieser wird hierauf abgesaugt; das Filtrat enthält so wenig gelöst, dass sich die Verarbeitung nicht lohnt. Die rohe, aber schon sehr reine Azoxyverbindung wird aus heisser, konzentrierter Ameisensäure, worin sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkristallisiert und so in Form fast weisser, feiner Nadeln gewonnen, welche bei 146,5° schmelzen. Die Ausbeute an *m*-Dinitroazoxybenzol ist sehr gut.

II. $C_6H_4(NO_2)_2 \rightarrow C_6H_4(NH_2)(NO_2)$.

Kathodenflüssigkeit: 20 g *m*-Dinitrobenzol und 5 g kristallisiertes Kupferchlorid werden heiss in 200 ccm Alkohol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst; diese Lösung kommt in eine passende Tonzelle und wird gut gerührt.

Anodenflüssigkeit: 20prozentige Schwefelsäure.

Kathode: Ein Kupferdrahtnetzcylinder von 3 bis 4 qdm Oberfläche.

Anode: Ein gelochter Bleiblechcylinder.

Bei 10 Volt Spannung betrug die Stromstärke 15 Amp.; die Temperatur erhielt sich von selbst auf 80 bis 90°. Zugeführt wurden 1150 Ampèreminuten. Nach Beendigung der Elektrolyse destilliert man den Alkohol ab, fällt das *m*-Nitranilin mit Ammoniak und kristallisiert es aus Wasser um. Es zeigt den Schmelzpunkt 114° und entsteht in guter Ausbeute. Die *Cu*-Kathoden werden in dem stark salzsauren Elektrolyten merklich angegriffen; *Ni*-Elektroden verhalten sich in jeder Beziehung wie die aus *Cu*.

Zur Gewinnung komplizierter Amine findet die elektrochemische Reduktion von Oximen und ähnlichen Verbindungen zunehmende Verwendung. So erhält P. Duden (D. R.-P. Nr. 160103 [1903]) Bornylendiamin (Camphandiamin), wenn er die Oxime des Aminokampfers, Isonitrosokampfers oder Isonitrokampfers

$$\left.\begin{array}{l} C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CHNH_2\\|\\C=NOH\end{array}\right. \rightarrow \\ C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C=NOH\\|\\C=NOH\end{array}\right. \rightarrow \\ C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CHNO_2\\|\\C=NOH\end{array}\right. \rightarrow \end{array}\right\} C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CHNH_2\\|\\CHNH_2\end{array}\right.$$

in alkalischer Lösung mit hoher Stromdichte an einer *Pb*-Kathode elektrolytisch reduziert. Bornylendiamin ist eine wachsartige, bei 246° siedende, in Wasser leicht lösliche Masse.

Das D. R.-P. Nr. 166267 [1905] von E. Merck empfiehlt zur Darstellung von 4,5-Diamino-2,6-Dioxypyrimidinen die elektrochemische Reduktion von 4-Amino-5-Isonitroso-2,6-Dioxypyrimidinen in mässig verdünnter Schwefelsäure an einer *Pb*-Kathode mit einer Stromdichte von 3 Amp/qdm. So erhält man beispielsweise aus 3-Methyl-4-Amino-5-Isonitroso-2,6-Dioxypyrimidin das 3-Methyl-4,5-Diamino-2,6-Dioxypyrimidin:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ C \\ NOC \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown NCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ OC \diagdown \quad \diagup CO \\ N \\ H \end{array} + 4H =$$

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ C \\ NH_2C \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown NCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ OC \diagdown \quad \diagup CO \\ N \\ H \end{array} + H_2O.$$

Ein Verfahren zur Herstellung von *p*-Dialkylaminobenzhydrylaminen aus Oximen und aus Phenylhydrazonen der entsprechenden Ketone beschreibt das D. R.-P. Nr. 167053 [1904] von E. Merck.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \; (1) \\ (4) \end{array} \Big> C = NOH + 4H =$$

p-Dimethylaminobenzophenonoxim

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \; (1) \\ (4) \end{array} \Big> CHNH_2 + H_2O.$$

p-Dimethylaminbenzhydrylamin

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2NC_6H_4 \; (1) \\ (4) \end{array} \Big> C = N\cdot NHC_6H_5 + 4H =$$

p-Diäthylaminobenzophenonphenylhydrazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2NC_6H_4 \; (1) \\ (4) \end{array} \Big> CHNH_2 + H_2NC_6H_5.$$

p-Diäthylaminobenzhydrylamin.

Beispielsweise wird eine Kathodenflüssigkeit aus 8 kg konzentrierter Schwefelsäure, 7 kg Wasser und 1,5 kg Dimethylaminobenzophenonoxim an einer *Pb*-Kathode von 50 qdm wirksamer Oberfläche mit einem Strome von 225 Amp. reduziert. Nach Beendigung der Reduktion wird die Base durch Alkali frei gemacht, mit Aether ausgezogen und durch ätherische Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt.

Das D. R.-P. Nr. 168273 [1903] der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning beansprucht ein Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Stoffe in saurer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reduktion bei Gegenwart von Titansalzen ausführt. Meist kann man die Stoffe statt in Lösung auch in fein aufgeschlämmtem Zustande reduzieren, und auch ein Diaphragma braucht man in vielen Fällen nicht, was sich dadurch erklärt, dass das an der Kathode entstehende Titansalz sofort in deren nächster Umgebung reduzierend wirkt und somit gar nicht an die Anode gelangt, wo die äquivalente Menge *O* frei entweicht. Als Kathode benutzt man fast stets *Pb*, als Anode je nach Umständen *Pb*, *Pt* oder *C*. Es sind nur geringe Mengen *Ti*-Salz erforderlich und immer wieder verwendbar. In der Patentschrift finden sich sehr verschiedenartige Beispiele angeführt, nämlich die Darstellung von *o*-Amino-*p*-Kresol-*o*-Sulfonsäure aus *o*-Nitro-*p*-Kresol-*o*-Sulfonsaurem *Na*,

$$HO_3S\text{-}C_6H_2(OH)(CH_3)\text{-}NO_2 \longrightarrow HO_3S\text{-}C_6H_2(OH)(CH_3)\text{-}NH_2,$$

von Benzidin aus Azobenzol,

$$C_6H_5N = NC_6H_5 \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5 \rightarrow \rightarrow NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2,$$

von Hydrochinon aus Chinon,

$$O=C_6H_4=O \rightarrow HO-C_6H_4-OH$$

von *p*-Aminodimethylanilin aus Nitrosodimethylanilin,

$$[NO-C_6H_4-N(CH_3)_2] \rightarrow NH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

von *p*-Tetramethyldiaminobenzhydrol aus Michlerschem Keton:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-CH(OH)-C_6H_4-N(CH_3)_2.$$

Hierbei entsteht bemerkenswerterweise nur sehr wenig Pinakon, während nach dem von Escherich und Moest (Z. f. Elektroch. **8**, 849 [1902] angegebenen Verfahren annähernd gleiche Mengen von Pinakon und Hydrol sich bilden.

K. E.

(Fortsetzung folgt.)

SCHMELZELEKTROLYSE NACH R. LORENZ.

Mit dem kürzlich erschienenen dritten Bande findet die Lorenzsche Monographie „Die Elektrolyse geschmolzener Salze" ihren Abschluss. Inhalt und Einteilung des Stoffes sind unseren Lesern an anderer Stelle[1]) mitgeteilt. Das in dem Werke zusammengefasste Tatsachenmaterial ist zum grossen Teil durch Mitteilungen des Verfassers oder durch Referate im einzelnen in unserer Zeitschrift wiedergegeben[2]).

Obwohl die Untersuchungen von schmelzelektrolytischen Erscheinungen bereits zu zahlreichen bemerkenswerten Ergebnissen geführt haben, fehlte es doch bisher völlig an einer theoretischen Grundlage dieses für die angewandte Elektrochemie so wichtigen Gebietes. Einen ersten Hinweis für die Ausfüllung dieser Lücke gibt Lorenz im Schlusskapitel seines Werkes.

Die Erscheinungen bei der Schmelzelektrolyse stehen in weitgehender Analogie zu denen bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen. In beiden Fällen ergeben sich dieselben Elektrolysenprodukte; hier wie dort fungieren die Metalle als Kationen, die Halogene als Anionen. Das Faradaysche Gesetz gilt mit voller Exaktheit für den schmelzflüssigen Zustand, und die Einheit der Valenzladung ist 96540 Coul., d. h. die gleiche, wie in wässerigen Lösungen. Berücksichtigt man noch, dass die Verhältnisse bei festen Elektrolyten ganz ähnlich liegen, so erscheint es gerechtfertigt, **im schmelzflüssigen wie im festen Zustande die Existenz von Ionen anzunehmen.** Gewinnt diese Hypothese durch weitere Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit, so können wir hoffen, dass die Erscheinungen der Schmelzelektrolyse einst auf ionentheoretischer Grundlage eine ebenso einheitliche Darstellung erfahren werden, wie dies für die wässerigen Lösungen bereits der Fall ist. Prinzipiell steht der Annahme einer elektrolytischen Dissociation in festen und geschmolzenen Salzen nichts im Wege. Denn zur Ionenspaltung bedarf es keineswegs eines dissociierenden Lösungsmittels. Auch reine Stoffe, wie z. B. Wasser, haben eine eigene, wenn auch geringe Leitfähigkeit, die auf Ionenspaltung zurückzuführen ist. Lorenz meint nun, dass man es im Falle der Schmelzelektrolyse doch mit Ionen**lösungen** zu tun habe, indem die Ionen des Salzes in der Masse des undissociierten Teiles gelöst zu denken sind. Diese Auffassung steht in gutem Einklang mit den Anschauungen Abeggs[1]) über die Faktoren, welche für die elektrolytische Dissociation eines gelösten Stoffes maassgebend sind. Nach Abegg sind drei Punkte zu berücksichtigen: 1. Die betreffende Verbindung muss Atome oder Molekelgruppen enthalten, die befähigt sind, Ionenladungen zu tragen; 2. Das Lösungsmittel muss eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen; 3. Der gelöste Stoff muss Neigung zur (chemischen) Dissociation besitzen. Association wirkt dagegen auf die elektrolytische Dissociation hemmend. Die meisten Salze besitzen nun eine für feste Stoffe abnorm hohe Dielektrizitätskonstante (etwa 6). Ihre Bestandteile sind, wie man von den wässerigen Lösungen her weiss, die besten Ionenbildner. Allerdings ist über ihren Associationsfaktor in festem und flüssigem Zustande nichts bekannt. Doch ist nach alledem bereits sehr wohl denkbar, dass sie sich selbst zur elektrolytischen Dissociation

1) Z. f. Elektroch. **11**, 520, 563 (1905); **12**, 694 (1906).

2) Z. f. Elektroch. **2**, 220, 318 (1895); **3**, 135 (1896); **6**, 169, 170 (1899); **7**, 66, 120, 122, 277 (1900); **7**, 753, 884 (1901); **8**, 794, 873 (1902); **9**, 155, 333 (1903); **10**, 190, 630, 819 (1904).

1) Z. f. Elektroch. **5**, 353 (1899).

bringen können. Somit wäre die Leitfähigkeit der schmelzflüssigen Elektrolyte, die ihrem Betrage nach im allgemeinen der der bestleitenden wässerigen Elektrolytlösungen nahe steht, auf eine Ionendissociation zurückzuführen. Dass die Leitfähigkeit der geschmolzenen Elektrolyte mit der Temperatur stets erheblich ansteigt, nötigt nicht zu dem Schluss, dass dies einer Zunahme der Dissociation mit steigender Temperatur zuzuschreiben sei. Vielmehr soll hierfür fast ausschliesslich die Zunahme der Ionenbeweglichkeiten massgebend sein. Für diese Annahme sprechen der Parallelismus von innerer Reibung und Leitfähigkeit (Foussereau[1]) sowie von Dichte und Leitfähigkeit (Poincaré[2]). Aehnlich zeigen die wässerigen Lösungen nach den bisher vorliegenden Beobachtungen keine erhebliche Temperaturempfindlichkeit des Dissociationsgleichgewichts.

Auch unterhalb des Schmelzpunktes werden meist erhebliche Leitfähigkeiten der Salze beobachtet, so dass sogar hier bereits eine Dissociation in Ionen anzunehmen ist. Besitzt die Temperaturkurve der Leitfähigkeit im Schmelzpunkt eine Unstetigkeit, so ist auch dies nach Lorenz nur auf eine sprunghafte Aenderung der Ionenbeweglichkeit, nicht aber auf eine plötzliche Zunahme des Ionenzerfalls zurückzuführen. Dass eine erhebliche Variation der Leitfähigkeit ohne Aenderung des Dissociationsgrades wohl möglich ist, beweisen die Untersuchungen am festen Quarz, der eine merkliche Leitfähigkeit in der Richtung seiner Hauptachse, jedoch nicht in anderen Richtungen besitzt. Offenbar kann es sich hier nur um Variationen der Ionenbeweglichkeiten nach den verschiedenen Richtungen handeln, da verschiedene Dissociationen nach den einzelnen Richtungen denkbar sind.

Ist es somit auch wahrscheinlich, dass wir es in der Tat mit einer Dissociation in Ionen bei festen und geschmolzenen Stoffen zu tun haben, so bleibt doch noch eine der Hauptfragen unerledigt, nämlich die nach der Bestimmung der Ionenkonzentrationen. Die bei wässerigen Lösungen hierfür sehr allgemein angewandte Leitfähigkeitsmethode lässt sich bei geschmolzenen Elektrolyten nicht anwenden, da es bisher an einem indifferenten Verdünnungsmittel fehlt. Scheinbar erfolgreich war die Ermittelung von Ionenkonzentrationen durch Messung von Konzentrationsketten. Richards und Gordon[3]) bestimmten die elektromotorischen Kräfte von Silbernitrat-Ketten unter Benutzung von KNO_3 als Verdünnungsmittel. Ergaben sich bei fortschreitender Verdünnung schliesslich Spannungsdifferenzen, die den nach der Nernstschen Formel berechneten entsprachen, so nahmen sie an, dass die Dissociation nunmehr eine vollständige sei, und berechneten für konzentriertere $AgNO_3$-Schmelzen aus den Abweichungen von der Nernstschen Formel die Dissociationsgrade. So ergab sich bei 236° für eine 50prozentige $AgNO_3$-Schmelze einen Dissociationsgrad von 0,69, für eine 100prozentige $AgNO_3$-Schmelze von 0,58. Bei analogen Versuchen an $AgCl$ in KCl fanden Lorenz und Suchy[1]) für eine 100prozentige $AgCl$-Schmelze 0,60 bei 730°. Lorenz macht gegen die Zuverlässigkeit dieser Methode folgenden Einwand: In der Schmelze liegen für den Fall von $AgCl$ in KCl folgende Gleichgewichte vor:

$$[Ag^{\cdot}]\,[Cl']=[AgCl]\,k_1$$
$$[K^{\cdot}]\,[Cl']=[KCl]\,k_2$$

Somit ist

$$[Ag^{\cdot}]=\frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{[K^{\cdot}]}{[KCl]}[AgCl]$$

Nun wird aber der Bruch $\frac{[K^{\cdot}]}{[KCl]}$ für KCl-Schmelzen mit wenig $AgCl$ in ziemlich weiten Grenzen konstant sein, so dass

$$[Ag^{\cdot}]=\text{konst.}\,[AgCl],$$

d. h. die Nernstsche Formel wird bei wechselnder Verdünnung erfüllt, ohne dass die Dissociation eine vollständige ist. So glaubt Lorenz die merkwürdige Tatsache erklären zu können, dass er (in Gemeinschaft mit P. Rieder[2]) bei der Untersuchung von Chlorsilberkonzentrationsketten die Nernstsche Formel noch beim Fortschreiten zu Konzentrationen bestätigt fand, bei denen dies für wässerige Lösungen nie zu erwarten wäre.

Als ebenso wenig einwandfrei muss Lorenz eine andere Methode der Ionenkonzentrationsbestimmung bezeichnen, die er für den Fall des Bleichlorids rechnerisch durchführt. Die elektromotorische Kraft der Systeme

Blei (geschm.) | Bleichlorid (geschm.) | Chlor (gasf.)

und

Blei (geschm) | Bleichlorid (fest) | Chlor (gasf.)

ist in ziemlich weiten Temperaturgebieten genau gemessen. Unter der Voraussetzung, dass die Summe der Atomwärmen von Pb und Cl stets gleich der Molekularwärme von $PbCl_2$ ist, und unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Bleis lässt sich die elektromotorische Kraft der Kette

Blei (fest) | Bleichlorid (fest) | Chlor (gasf.)

für 18° berechnen und ergibt sich zu 1,65 Volt. Machen wir nun die (durch nichts begründete) Annahme, dass die elektrolytischen Lösungstensionen der Stoffe nicht von dem Medium ab-

1) Ann. d. Chim. et d. Phys. [6], **5**, 241, 317 (1885).
2) Ann. d. Chim. et d. Phys. [6], **17**, 52 (1889).
3) Zeitschr. physik. Chem. **28**, 302 (1899).

1) Zeitschr. anorg. Chem. **22**, 152 (1901).
2) Unveröffentlicht.

hängen, in das die Ionen hineingesandt werden, so lässt sich aus den bekannten elektrolytischen Drucken von Cl_2 und Pb gegenüber wässerigen Lösungen ihrer Ionen die Konzentration des dissociierten $PbCl_2$ im festen Bleichlorid berechnen. Es ist das Potential gegen 1 äquiv.-norm.-Ionenlösung für

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2: \varepsilon_{Cl_2} = -1{,}31 \\ Pb: \varepsilon_{Pb} = +0{,}17 \end{array}\right\} [H_2 \mid H^{\cdot} = 0],$$

somit die Zersetzungsspannung einer an dissociiertem $PbCl_2$ 1 n Lösung 1,48. Daraus folgt ($^3/_2 \cdot 0{,}058$ Volt pro Zehnerpotenz der Konzentration) für eine Zersetzungsspannung von 1,65 Volt eine Ionenkonzentration von etwa $^1/_{100}$ n im festen Bleichlorid bei 18°. Diese Zahl stimmt fast überein mit der Löslichkeit des Bleichlorids in Wasser bei der gleichen Temperatur, die $5 \cdot 10^{-2}$ beträgt. Bodländer berechnete aus ihr die Zersetzungsspannung des Bleichlorids zu 1,59, da man das gelöste Bleichlorid als völlig dissociiert annehmen kann. Danach ergibt sich das merkwürdige Resultat, dass das Wasser beim Lösungsvorgange gerade so viel Ionen aus dem festen Bleichlorid herausziehen kann, dass wässerige und feste Phase gleiche Ionenkonzentration besitzen. — Die Richtigkeit dieses Resultates ist allerdings aus den angedeuteten Gründen noch keineswegs sichergestellt, und es lässt sich auch nicht vorhersagen, inwieweit ihm für den Fall seiner Bestätigung eine allgemeine Bedeutung zukäme; immerhin ist diese Berechnung als erster Schritt in ein noch ganz unerforschtes Gebiet von hohem Interesse und dürfte zu weiteren Untersuchungen anregen. Gelingt es aber, eine einwandfreie Methode der Ionenkonzentrationsbestimmnng für schmelzflüssige und feste Elektrolyte zu finden, so ist dem Studium der schmelzelektrolytischen Erscheinungen ein neues, weites Forschungsfeld erschlossen.

H. Pick.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Chem. News 93 (4. 7. 06). E. B. R. Prideaux, Note on the Production of Ozone by Electrolysis of Alcali Fluorides **(Ozon elektrolytisch)**. Nach den Versuchen von Skirrow bildet sich bei der Elektrolyse einer Mischung von HF und H_2SO_4 kein H_2O_2. Auch Pauli fand bei der Elektrolyse einer alkalischen Lösung von KF weder H_2O_2, noch Hypofluorit. Verf. bestätigte dies und untersuchte ferner die Ozonbildung bei der Elektrolyse saurer und neutraler KF-Lösungen. Nach Gräfenberg soll so viel Ozon entstehen, dass das entstehende Anodengas bis zu 3,5% davon enthält. Moissan macht sogar eine Angabe über 14,4% und Mac Leod über 17,5%. Verf. konnte in keinem Falle mehr als 1% finden. Es scheint, als ob die einzuhaltenden Versuchsbedingungen bei der Ozongewinnung recht difficile sind und dass daran vielleicht die Versuche des Verf. scheiterten. H. D.

Proc. of Cambr. Phil. Soc. 13, 288—295. T. H. Laby und G. A. Carse, On a Relation between the Velocity and the Volume of the Ions of certain Organic Acids and Bases **(Geschwindigkeit und Volumen der Ionen)**. Die Verff. leiten zunächst aus dem Ohmschen Gesetz die Hittorfsche Formel über Beweglichkeit und Ueberführungszahl ab. Dann gehen sie auf die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Reibung ein. Bekanntlich hat Kohlrausch gezeigt, dass die Temperaturkoëffizienten von Ionengeschwindigkeiten und innerer Reibung des Wassers sehr nahe gleich sind. Am einfachsten ist die Annahme, dass die Geschwindigkeit U eines Ions umgekehrt proportional der Reibung μ ist, so dass man die Formel hat:

$$U = \text{const.} \cdot \frac{1}{\mu}.$$

Ist F die treibende Kraft, so ist

$$U = \text{const.} \cdot \frac{F}{\mu}.$$

Dies lässt vermuten, dass die Bewegung eines Ions durch einen Elektrolyten sehr ähnlich derjenigen kleiner Körper durch eine viskose Flüssigkeit ist. Nach Stokes (ib. 9, 58 [1850]) ist die Geschwindigkeit v einer Kugel von dem Radius a, die sich durch ein homogenes viskoses Medium bewegt, wenn keine Gleiterscheinungen vorhanden sind:

$$v = \frac{F}{6\pi\mu a}.$$

Nun ist allerdings das Medium für Körper von molekularen Dimensionen nicht mehr als homogen zu betrachten, und Verff. fanden denn auch, dass die mit dieser Formel berechneten Geschwindigkeiten ganz andere sind, wie sie Jeans (Phil. Mag. [6] **8**, 692 [1904]) aus der kinetischen Theorie der Gase gefunden hat. Nun gibt es aber noch einen anderen Weg zur Berechnung der Ionenvolumina, und zwar aus dem Molekular- und Atomvolumen der Komponenten. Folgende beiden Beispiele mögen die Berechnung illustrieren. Um das Volum des Anions der Essigsäure zu berechnen, hat man: das Molekularvolumen von CH_3COOH bei 20° ist gleich dem Molekulargewicht M, multipliziert mit dem Volumen für 1 g bei 20°. Ist ρ die Dichte, so hat man:

$$\frac{M}{\rho} = \frac{60}{1{,}05} = 57{,}2.$$

Das Atomvolumen des Wasserstoffes gibt Ostwald zu 5,3 an. Dies von 57,2 abgezogen, gibt das Volum des

Essigsäureanions $CH_3COO' = 51{,}9$.

Um das Volum des Kations von Diäthylammoniumhydroxyd zu berechnen, hat man: das Molekulargewicht von Diäthylamin $(C_2H_5)_2HN$ bei 20° ist 73,1, also

$$\frac{M}{\rho} = \frac{73{,}1}{0{,}706} = 103{,}5;$$

dazu gezählt 5,3 für das Volum des H gibt das Volum des Kations:

$$(C_2H_5)_2H_2N^{\cdot} = 108{,}8.$$

Ein Fehler von 10% im Atomvolumen des H bringt erst 0,5% Fehler in der dritten Wurzel aus dem Ionvolumen, die bei der folgenden Berechnung benutzt wird.

Die Ionengeschwindigkeiten haben Verff. aus den Tabellen von Bredig genommen und sie für das in dieser Rechnung benutzte Maasssystem umgerechnet. Es ergibt sich:

$$u + v = 0{,}000011\,\mu_\infty.$$

Die Dichten haben Verff. aus Clarks Tabellen entnommen. Folgende Tabelle enthält die so berechneten Ionenvolumina, die Kubikwurzeln daraus, die Ionengeschwindigkeiten in Centimetern pro Sekunde und Volt pro Centimeter bei 25° und die Ionengeschwindigkeiten, multipliziert mit der Kubikwurzel aus den Ionenvolumina.

Ion	Ionenvolumen	Kubikwurzel aus Ionenvolumen	Ionengeschwindigkeit cm/sec, Volt/cm bei 25° $\times 10^4$	Ionengeschwindigkeit $\times$ Kubikwurzel aus Ionenvolumen $\times 10^6$
Fettsäuren.				
Ameisensäure $HCOO'$	32,4	3,19	5,63	179
Essigsäure CH_3COO'	51,9	3,73	4,21	157
Propionsäure C_2H_5COO'	69,1	4,10	3,77	154
Buttersäure C_3H_7COO'	86,5	4,42	3,38	149
Isobuttersäure C_3H_7COO'	87,4	4,44	3,40	151
n-Valeriansäure C_4H_9COO'	102,9	4,69	3,17	149
n-Capronsäure $C_5H_{11}COO'$	119,7	4,93	3,01	148
Pyridine.				
Pyridin $C_5H_5HN^{\cdot}$	85,5	4,41	4,85	214
α-Picolin $C_6H_7HN^{\cdot}$	105,1	4,72	4,30	203
α-Lutidin $C_7H_9HN^{\cdot}$	118,6	4,91	4,03	198
Aethylpyridin $C_7H_9HN^{\cdot}$	119,7	4,93	4,05	200
α-Collidin $C_8H_{11}HN^{\cdot}$	132,4	5,10	3,83	195
Amine.				
Aethylamin $C_2H_5H_3N^{\cdot}$	70,1	4,12	5,15	212
Allylamin $C_3H_5H_3N^{\cdot}$	71,5	4,15	4,57	190
Propylamin $C_3H_7H_3N^{\cdot}$	87,2	4,43	4,41	195
Isopropylamin $C_3H_7H_3N^{\cdot}$	91,1	4,50	4,40	198
Diäthylamin $(C_2H_5)_2H_2N^{\cdot}$	108,8	4,77	3,97	190
Isobutylamin $C_4H_9H_3N^{\cdot}$	104,8	4,71	3,99	188
Isoamylamin $C_5H_{11}H_3N^{\cdot}$	121,5	4,95	3,73	185
Dipropylamin $(C_3H_7)_2H_2N^{\cdot}$	147,6	5,28	3,34	177
Triäthylamin $(C_2H_5)_3HN^{\cdot}$	142,8	5,23	3,59	188
Benzylamin $C_6H_5CH_2H_3N^{\cdot}$	114,2	4,85	3,76	182
Diisobutylamin $(C_4H_9)_2H_2N^{\cdot}$	179,2	5,64	2,96	167
Tripropylamin $(C_3H_7)_3HN^{\cdot}$	194,7	5,80	2,82	163
Aniline.				
Anilin $C_6H_5H_3N^{\cdot}$	96,3	4,58	3,95	181
Methylanilin $C_6H_5CH_3H_2N^{\cdot}$	115,0	4,86	3,85	187
o-Toluidin $C_6H_4CH_3H_3N^{\cdot}$	112,5	4,83	3,69	178
Benzylamin $C_6H_5CH_2H_3N^{\cdot}$	114,2	4,85	3,76	182
Aethylanilin $C_6H_5C_2H_5H_2N^{\cdot}$	132,0	5,09	3,36	171
Diäthylanilin $C_6H_5(C_2H_5)_2HN^{\cdot}$	164,6	5,48	3,15	173

Man sieht, dass der letzte Faktor für homologe Reihen eine Konstante zu sein scheint, und zwar ergibt sich als Mittel für die Fettsäurereihe bis zur Capronsäure 151, für die Pyridine 202, für die Amine 186 und für die Aniline $177 \cdot 10^4$. Ausser dem Molekulargewicht sind noch konstitutionelle Einflüsse vorhanden, die diese Konstanten beeinflussen, und zwar wird die Konstante um denselben Wert erhöht, wenn die Konstitution sich in derselben Weise ändert. So ist der Unterschied zwischen Aethylpyridin und Capronsäure ebenso gross (nämlich 52) wie der zwischen Picolin- und Valeriansäure (nämlich 54). H. D.

Proc. Royal Soc. London (10. 7. 06). James Walker, A Method for Determining Velocities of Saponification **(Verseifungsgeschwindigkeit)**. Bei der Verseifung von Estern durch Alkali verschwinden bekanntlich OH'-Ionen, und es treten statt dessen die langsameren organischen Anionen auf; dementsprechend wird die Leitfähigkeit der Mischung kleiner. Da nun der Dissociationsgrad des Alkalihydroxyds und des Alkalisalzes nahe gleich sind, so herrscht Proportionalität zwischen der Abnahme der Leitfähigkeit und dem Fortschritt der Reaktion. Man kann also letzteren durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen und auf diese Weise die kinetische Theorie der Reaktion bestätigen. Als Leitfähigkeitszelle diente eine der Arrheniusschen Zelle ähnliche, die sich in einem Thermostaten von 25° befand. Die Zelle enthielt 4 ccm von $^1/_{20}$ n. $NaOH$ und 15 ccm Wasser und war gegen die Kohlensäure der Luft abgeschlossen. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde gemessen und dann 1 ccm $^1/_5$ n. Methylacetatlösung hinzugefügt, wieder gerührt und gemessen, wieder 1 ccm zugefügt u. s. w. In folgender Tabelle bedeutet a die Brückeneinstellung, x den Anfangswert von $\frac{a}{1-a}$, und t die Zeit in Minuten.

t	$a/(1-a)$	x	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x}$
0	(1,564)	0	—
3	1,304	0,260	0,117
4	1,247	0,317	0,116
5	1,198	0,366	0,115
6	1,153	0,411	0,116
7	1,114	0,450	0,117
8	1,083	0,481	0,116
10	1,026	0,536	0,115
12	0,980	0,584	0,117
15	0,927	0,637	0,117
18	0,883	0,681	0,118
21	0,852	0,712	0,118
25	0,818	0,746	0,118
∞	(0,564)	(1,000)	Mittel 0,118

Man sieht die gute Konstanz des Wertes

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x}.$$

Die äussersten Anfangs- und Endwerte sind weniger sicher. Den ersten Wert der Leitfähigkeit kann man nicht direkt ablesen, weil sich die Flüssigkeit zu schnell ändert, deshalb wurde die Leitfähigkeit der $NaOH$-Lösung vor der Zufügung des Methylacetats abgelesen. Das Methylacetat selbst ändert die Leitfähigkeit nicht, aber das mit demselben gleichzeitig eingefügte Wasser ändert sie infolge der Verdünnung, und diese Aenderung lässt sich berechnen. Auf diese Weise wurde der erste Wert erhalten. Verf. erläutert die Ausrechnung der Zahlen der Konstanten in der letzten Reihe genauer. Aehnliche Messungen hat D. C. Crichton auf Veranlassung des Verf. über die Verseifungsgeschwindigkeit von Aethylacetat bei 24,85° gemacht und folgende Tabelle erhalten:

t	$a/(1-a)$	x	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x}$
0	(1,560)	0	—
5	1,315	0,245	0,0649
7	1,247	0,313	0,0651
9	1,193	0,367	0,0645
11	1,146	0,414	0,0642
13	1,101	0,459	0,0652
15	1,064	0,496	0,0650
18	1,020	0,540	0,0652
20	0,994	0,566	0,0652
25	0,945	0,615	0,0642
27	0,923	0,637	0,0650
33	0,880	0,680	0,0644
37	0,756	0,704	0,0644
∞	(0,560)	(1,000)	Mittel 0,0647

Die Zahl 6,47 ist in bester Uebereinstimmung mit den Resultaten von Warder und Reicher, welche die Titration benutzt haben. Die Leitfähigkeitsmethode gibt ebenso gute Werte und ist erheblich bequemer, als die Verfolgung der Reaktion durch titrimetrische oder sonstige Analyse. H. D.

SPRECHSAAL.

Zur elektrolytischen Wasserzersetzung.

Gegenüber den Bemerkungen von Herrn H. Danneel über die Abscheidungsspannung der OH-Ionen auf S. 615 dieser Zeitschrift möchte ich mir den Hinweis erlauben, dass die festgestellten Tatsachen bei der elektrolytischen Wasserzersetzung und die daran anknüpfenden Deutungen sich in folgender Weise darstellen lassen:

1. Der von Nernst und Glaser zuerst festgestellte und später mehrfach bestätigte Knickpunkt der anodischen Zersetzungskurve bei 1,08 Volt ist unabhängig vom Elektrodenmaterial. Er tritt, wie Coehn und Osaka (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 86 [1903]) gezeigt haben, z. B. am Gold genau ebenso auf, wie am Platin.

Er kann daher nicht durch die Bildung eines Platinoxydes gedeutet werden, muss vielmehr auf einen vom Elektrodenmaterial unabhängigen Vorgang im Lösungsmittel zurückgeführt werden. (Vermutet, aber noch nicht bewiesen, ist die dabei stattfindende Bildung eines Oxydationsmittels in der Lösung.)

2. Der Punkt der reversiblen Sauerstoffabscheidung muss nach den — zu übereinstimmenden Resultaten führenden — Ueberlegungen von Nernst, Haber und Lewis bei 1,23 Volt liegen.

Dieser Punkt hat sich aber bisher bei der Wasserzersetzung nicht realisieren lassen. Am nächsten kommt ihm der Wert 1,28 Volt, bei welchem, wie Coehn und Osaka (l. c.) festgestellt und andere bestätigt haben, an schwammigem Nickel Sauerstoffentwicklung stattfindet. (Die Versuche deuten mit Sicherheit darauf, dass, wenn es gelingt, das Nickel in ebenso feinverteilter Form anzuwenden, wie platiniertes Platin, der Punkt sich noch um mehrere Hundertstel Volt erniedrigen wird.)

3. Zwischen 1,28 (Nickel) und 1,75 (Gold) findet, abhängig vom Elektrodenmaterial, die Sauerstoffentwicklung statt. Innerhalb dieser Reihe liegt der Wert von 1,67 Volt, welcher für blankes Platin gefunden wird.

4. Die Spannung von 1,67 Volt hat insofern eine weitere Bedeutung, als nahe derselben die Ozonbildung in eben merklicher Menge einsetzt.

Will man diese Tatsachen auf Grund der Hypothese von der zweifachen Wasserzersetzung (O''- und OH'-Entladung) deuten — was eine mögliche, aber nicht notwendige Auffassung darstellt —, so würde sich ergeben:

a) bei 1,08 Volt Depolarisation der O''-Ionen (vielleicht durch Bildung eines Oxydationsmittels in der Lösung).

b) Bei 1,23 Volt reversible O''-Abscheidung (bisherige Annäherung 1,28 Volt).

c) Wechselnde Ueberspannungswerte für die Sauerstoffentwicklung durch O''-Entladung, abhängig vom Elektrodenmaterial. Anzunehmen wäre dabei, dass die durch Entladung aus dem Gleichgewicht entfernten O''-Ionen nicht unendlich schnell aus den OH'-Ionen nachgeliefert werden.

d) Bei etwa 1,67 Volt eben merklicher Beginn der Ozonbildung, herbeigeführt durch reversible Entladung von OH'-Ionen.

e) Bei Elektroden, die, wie Gold, den zweiten Knick (der bei blankem Platin gerade bei 1,67 Volt liegt) erst oberhalb 1,67 Volt zeigen, findet auch die zur Ozonbildung führende OH'-Entladung erst mit einer vom Elektrodenmaterial abhängigen Verzögerung — Ueberspannung — statt. A. Coehn.

Zur elektrolytischen Wasserzersetzung.

Zu den vorstehenden Ausführungen, wenn sie sich auch im wesentlichen mit den von mir vertretenen Anschauungen decken, möchte ich doch ergänzend auf einige weitere Tatsachen hinweisen, die darin nicht erwähnt sind, mir aber zur Beurteilung der betreffenden Frage besonders wichtig erscheinen.

Von Glaser und später von Bose wurde gefunden, dass jedes Anion einer Säure einen bestimmten Zersetzungspunkt hat; somit ist doch wohl von vornherein zu vermuten, dass auch den Hydroxylionen ein solcher zukommen wird. Da ferner an vielen Beispielen gezeigt wurde, dass bei höheren Ionenkonzentrationen der Zersetzungspunkt scharf, bei sehr kleinen aber weniger ausgeprägt ist, und da nun in der Tat der bei 1,67 Volt liegende Zersetzungspunkt in alkalischen Lösungen sehr viel deutlicher ist, als in sauren, in beiden Fällen aber in gleicher Entfernung von einer in dieselbe Lösung tauchenden Wasserstoffelektrode sich befindet (Le Blanc), so sehe ich in der Tat zunächst keine andere Möglichkeit, als denselben den Hydroxylionen zuzuschreiben. Dass es sich hier nur um eine Hypothese, d. h. um „eine mögliche, aber nicht notwendige Auffassung" handelt, ist ja, weil durch die Natur der Frage begründet, ganz selbstverständlich.

Um eine reversible Abscheidung (vergl. oben d) kann es sich hier aber unmöglich handeln, denn sonst müsste der Sauerstoff mit 1,23 Volt entwickelt werden; wie aber der Arbeitsverlust, entsprechend $1{,}67 - 1{,}23 = 0{,}44$ Volt, zu erklären ist, ob durch eine Ueberspannungserscheinung ähnlicher Art, wie ich sie für Wasserstoffabscheidung aufgedeckt und klargelegt zu haben glaube, ob durch intermediäre Ozonbildung (Gräfenberg) oder dergl., habe ich immer als eine offene Frage angesehen.

Uebrigens hoffe ich, dass durch Benutzung der rotierenden Elektrode (Nernst und Merriam, Weigert) sich die Präzision der Messungen und damit auch die Sicherheit der Schlussfolgerungen bald wird erhöhen lassen; insbesondere scheinen ja jetzt Methoden gewonnen zu sein, um die in den Elektroden oder in ihrer unmittelbaren Nähe sich abspielenden Vorgänge von denen, die im Innern der Lösung stattfinden, trennen zu können. W. Nernst.

Berichtigung von A. Lottermoser.

In dem Abdrucke meines Vortrages über das Verhalten der irreversiblen Hydrosole Elektrolyten gegenüber u. s. w. ist bei der Korrektur auf S. 624 von mir übersehen worden, dass die Zahlen für die Fussnoten, welche die Literaturnachweise enthalten, verwechselt

worden sind. Es ist 3 in 6 zu verwandeln, 4 in 3, 5 in 4 und 6 in 5: Die zitierte Arbeit von Linder und Picton befindet sich danach im Journ. chem. Soc. **71**, 568 bis 573; von mir in der Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge VI, Heft 5 u. 6, S. 76; von W. Biltz Ber. **37**, 1095 bis 1116, und endlich von Hardy Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 385 bis 400. Ferner bitte ich, auf S. 625 der dort angeführten Arbeit von Schulze noch die zwei Arbeiten desselben Verfassers hinzuzufügen, welche sich abgedruckt finden im Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 431 bis 452, und ebenda **27**, 320 bis 332.

An die Redaktion der Zeitschrift für Elektrochemie,
Breslau.

Um etwa an Sie gelangenden irrtümlichen Berichten vorzubeugen, erlaube ich mir, Ihnen folgendes mitzuteilen.

In der Nacht vom 23. zum 24. August wurde in der Chemischen Fabrik von Th. Goldschmidt an einem mit flüssigem Chlor gefüllten Behälter eine Flanschenpackung undicht. Infolge hiervon entströmte eine grössere Menge Chlorgas und verbreitete sich auch in den der Fabrik zunächst liegenden Strassenzügen, wodurch bei mehreren Menschen vorübergehend Störungen, hauptsächlich in den Atmungsorganen, hervorgerufen wurden. Die Undichtigkeit wurde bereits nach einigen Stunden beseitigt, so dass grössere Unfälle nicht vorkamen.

Essen-Ruhr, 24. August 1906.

Th. Goldschmidt.

BÜCHERSCHAU.

Monographie über angewandte Elektrochemie XXII: **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** 3. Teil: Elektromotorische Kräfte. Von Prof. Dr. **Lorenz**-Zürich. Verlag von Wilhelm Knapp. Halle a. S. 1906. XVIII u. 322 S. mit 75 Fig. Preis 10 Mk.

Seinen beiden Vorgängern ist der vorliegende Schlussband mit erfreulicher Schnelligkeit gefolgt. Er enthält die für den elektrochemischen Theoretiker interessantesten Kapitel unter den Hauptabschnitten: Polarisation, Ketten, elektromotorische Kraft und chemische Wärme, Zersetzungsspannung, Ionentheorie.

Aus den Berichten über die Arbeiten des Verf. und seiner Schule ist unseren Lesern ein gut Teil des wichtigsten Inhaltes bekannt. Aber auch hier ist die gesamte Literatur wieder aufs sorgfältigste zusammengetragen. Wesentlich neue Gesichtspunkte bringt dagegen der letzte Abschnitt[1]); über seinen Inhalt berichten wir an anderer Stelle dieses Heftes (S. 689).

Das Interesse, das diese wertvolle Monographie in ihren ersten Bänden verdient, hat sich der letzte in unverändertem Maasse erhalten, und so sei sie unseren Lesern angelegentlich empfohlen. R. A.

Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. Von **A. Garbasso.** Mit 65 Figuren und einer Tafel im Text. Verlag von J. A. Barth. Leipzig 1906. Preis geh. 7 Mk., geb. 8 Mk.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in eine Einleitung, in einen Abschnitt über mechanische und zwei Abschnitte über elektrische Theorieen der Spektroskopie. In der Einleitung bespricht der Verfasser die Hauptergebnisse der Spektralanalyse, die durch die Theorieen erklärt werden sollen. Schon hier wird mancher sich mit der Anordnung und Auswahl nicht einverstanden erklären, so ist z. B. das Zeemansche Phänomen erstens sehr kurz und zweitens nicht einmal korrekt behandelt. Das muss um so mehr wunder nehmen, als die Bedeutung gerade dieses Phänomens für die Spektroskopie ausser jedem Zweifel steht. Sodann bespricht der Verfasser die Theorie der selektiven Absorption und Dispersion, wobei er namentlich auf die durch Resonatorengitter erzielte Reproduktion dieser Erscheinung bei elektrischen Wellen eingeht. Doch kann ich nicht sagen, dass ich mit der Darstellung des Verfassers vom pädagogischen Standpunkt einverstanden wäre. Die schöne Theorie der Dispersion und Reflexion wird in dieser Einleitung mit folgenden Worten erledigt: „Wie es einleuchtend ist und wie es sich nachher theoretisch leicht feststellen lässt, sind selektive Reflexion und Absorption, sowie die Dispersion selbst als lauter Resonanzwirkungen zu betrachten.“ Der Verfasser hat an dieser Stelle selbst das Bedürfnis gehabt, auf spätere Vorlesungen zu verweisen, wahrscheinlich in dem dunklen Gefühl, dass dies doch nicht so ganz einleuchtend sei. Der Lernende hat aber auf diese Weise meiner Ansicht nach nichts oder nur wenig von dieser Einleitung. Wenn sie doppelt oder dreimal so lang wäre, könnte sie viel mehr nützen, als sie es jetzt vermag. Damit hängt es auch zusammen, dass manche wichtige Arbeiten gar nicht oder nur flüchtig erwähnt sind. Der Verfasser bemerkt zwar im Vorwort bezüglich dieses Punktes, dass einige wertvolle und beachtungswerte Arbeiten aus Mangel an Zeit und Raum unberücksichtigt geblieben sind; ich lasse es dahingestellt, ob man dies für einen stichhaltigen Grund halten will oder nicht.

Im zweiten Abschnitt, welcher die mechanischen Theorieen der Emission behandelt, bespricht der Verfasser einige Bilder für die Spektren zusammengesetzter Körper. Er geht dabei von der bekannten Thatsache aus, dass zwei gekoppelte Pendel, die ursprünglich gleiche Schwingungsdauer besassen, nach der Koppelung zwei verschiedene Perioden aufweisen. Er stellt dies in Analogie zu den Linienverschiebungen, die im Spektrum manchmal eintreten, wenn das freie Atom eines Elementes eine Verbindung eingeht, d. h. mit anderen Atomen gekoppelt wird. Aehnliche Gedankengänge finden sich auch in den späteren Abschnitten über elektrische Theorieen. Denn zwei aufeinander abgestimmte Schwingungskreise verhalten sich ebenso wie zwei identische Pendel, wenn sie gekoppelt werden: Jeder der beiden Schwingungskreise führt dann eine komplizierte Oszillation mit zwei, von den ursprünglichen verschiedenen, Perioden aus. Dabei habe ich indessen folgenden, meines Erachtens sehr notwendigen Hinweis vermisst: Es kann auch der Fall eintreten, dass zwei gekoppelte Schwingungskreise nur eine einzige Periode besitzen. Dieser Fall tritt nämlich dann ein, wenn nicht der eine Schwingungskreis den anderen erregt, wodurch ja eine Asymmetrie in das System hereinkommt, sondern wenn beide Schwingungskreise gleichmässig von einem dritten, symmetrisch zu ihnen beiden liegenden Kreise angeregt werden. Nach meiner persönlichen Auffassung dürfte gerade dieser letztere Fall bei den leuchtenden Flammen vorliegen; doch ist das, wie ich zugebe, vorläufig noch Ansichtssache. Immerhin wäre es notwendig gewesen, auf diese Einschränkung, durch die ja die ganze Theorie unter Umständen zu Fall gebracht werden kann, hinzuweisen.

Ein weiterer der Verbesserung dringend bedürftiger Punkt ist die Behandlung der deutschen Sprache. Man merkt es jedem Satze an, dass ein Ausländer das Buch geschrieben. Auf diese Weise erkläre ich mir auch manche Behauptungen, die ich sonst als falsch bezeichnen müsste. Nachdem ich diese Mängel hervor-

1) Vergl. auch S. 433.

gehoben habe, möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass der Leser in diesem Buche vieles Gute, Wertvolle und Interessante finden wird. Doch erscheinen mir die Mängel nicht so geringfügig, dass dass ich es rückhaltslos empfehlen könnte.

Cl. Schaefer-Breslau.

Lehrbuch der Mathematik für Studierende der Naturwissenschaften und der Technik. Einführung in die Differential- und Integralrechnung und in die analytische Geometrie. Von Dr. **Georg Scheffers**, o. Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt. Verlag von Veit & Co., Leipzig. 1905. 682 S. mit 344 Figuren. Preis geh. 16 Mk., in Ganzleinen geb 17,50 Mk.

Die Anlage des vorliegenden Buches wird am besten durch die Worte wiedergegeben, mit denen der Verf. eine sehr ausführliche Erläuterung der linearen Funktionen und ihrer Darstellung durch gerade Linien abschliesst (S. 43): „Der Leser wird sich vielleicht darüber wundern, dass wir so lange und ausführlich von den linearen Funktionen gesprochen haben. Aber wir glauben dadurch etwas erreicht zu haben, was dem Leser nur angenehm sein kann. Wir hoffen nämlich, dass dem Leser das, was wir in unseren Sätzen 1 bis 7 ausgesprochen haben, nunmehr im Gedächtnis haftet, ohne dass er die Mühe hat, es etwa auswendig zu lernen. Das Auswendiglernen ist in der Mathematik durchaus vom Uebel. Man soll sich die Sätze dadurch merken, dass man sie nach allen Richtungen durchdacht und wiederholt angewendet hat, und dies zu erreichen war der Zweck unserer sehr ausführlichen Betrachtungen."

In dieser Absicht, dem Leser das Studium der höheren Mathematik möglichst zu erleichtern, wird nur ein Minimum von mathematischen Kenntnissen vorausgesetzt, nicht einmal das Pensum der höheren Gymnasialklassen. Die Begriffe Logarithmus, Sinus, Koordinaten u. s. w. werden daher eingehend erörtert. Jeder Lehrsatz wird durch eine grosse Anzahl von Beispielen, die der Physik und dem täglichen Leben entnommen sind, erläutert und meist erst ausgesprochen, nachdem sein Inhalt dem Leser durch passend gewählte Beispiele vertraut geworden ist. Bei dem beschränkten Umfange des Buches konnte daher die höhere Mathematik nur relativ kurz behandelt werden. Schwierigere, exakte Beweise sind wohl absichtlich stets fortgelassen worden. Daher könnte man, wie der Verf. selbst scherzhaft im Vorworte bemerkt, das Buch als ein Lehrbuch für Anfänger und solche, die es bleiben wollen, bezeichnen. Trotzdem enthält es wohl alles, was der Studierende der Naturwissenschaften (mit Ausnahme des Physikers) von der Infinitesimalrechnung zu wissen braucht. Der Chemiker wird allerdings Beispiele aus der Chemie und der physikalischen Chemie vermissen. Ferner ist zu bedauern, dass der für uns so ausserordentlich wichtige Begriff des vollständigen Differentials nur ganz kurz behandelt wird und seine Anwendung auf Potential, Energie und Entropie fehlt.

Trotz dieser und mancher anderer kleiner Mängel kann jedoch das Scheffersche Buch dem Anfänger besonders zum Selbststudium auf das wärmste empfohlen werden. Seine frische, lebendige Schreibweise wird hoffentlich dazu beitragen, die unbegründete Scheu, die heute leider noch viele Naturwissenschaftler vor der höheren Mathematik hegen, zu beseitigen.

O. Sackur.

Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden. Von Dr. **R. Lucion**. 23. Band von Engelhardts Monographieen über angewandte Elektrochemie. Halle a. S. 1906. 13 Bogen. Preis 9 Mk.

Die belehrende und empfehlenswerte Schrift setzt sich aus zwei Abschnitten zusammen, von denen der grössere (177 Seiten) dem Verfahren mit Quecksilberkathode, der kleinere (25 Seiten) dem Verfahren mit geschmolzenen Metallkathoden gewidmet ist. Naturgemäss nimmt die Beschreibung der patentierten Vorschläge den grössten Teil des Textes ein. Man kann mit dem Verf. darüber uneinig sein, ob die Art, in der er die Patente wiedergibt, für die Monographie eines so engen Gebietes die beste ist. Er verkürzt sie nämlich so weit, dass man nicht immer der Notwendigkeit des Rückgriffes auf die Originale durch die Lektüre der Angaben in der Monographie enthoben sein wird. Anderseits erreicht der Verf., dass sich die Monographie ohne jene Ermüdung lesen lässt, die von einer Durchsicht aller ausführlichen Patentbeschreibungen auf diesem Gebiete unzertrennlich ist. Der Verf. sagt in der Vorrede, dass er nur eine Zusammenstellung der Patente nach der Literatur beabsichtigt und insbesondere die deutschen, englischen, französischen, belgischen und amerikanischen Patente möglichst sämtlich zu berücksichtigen versucht habe. Er ist aber durch Zufügung einleitender Abschnitte und erläuternder Bemerkungen über dieses eng gesteckte Ziel hinausgegangen. Wer an dem Gegenstand der Monographie ein spezielles Interesse nimmt, wird sich ihrer gern und mit Nutzen zur Orientierung bedienen.

F. Haber.

Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. Im Verein mit Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. **O. Lueger**-Stuttgart. Mit zahlreichen Abbildungen. 2. vollständig neu bearbeitete Auflage. Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart und Leipzig. Vollständig in 40 Abteilungen à 5 Mk.

Vor wenigen Jahren erschien die 1. Auflage dieses grossen technischen Lexikons, und es ist ein vielsagendes Zeichen für den Wert des Werkes, dass es trotz seines grossen Umfanges schon jetzt in 2. Auflage erscheint. Die 17 bis heute vorliegenden Abteilungen rechtfertigen vollauf die günstige Aufnahme, die der Absatz der 1. Auflage bezeugt. Eine Fülle lehrreicher und vorzüglich ausgeführter Figuren illustriert den Inhalt. Als Mitarbeiter für den elektrochemischen und physikochemischen Teil kann der Berichterstatter keine Kritik ausüben, doch darf er aussprechen, dass in allen anderen Teilen, wo er sich ein einigermaassen kompetentes Urteil zutraut, das Lexikon bei vielfachem Gebrauch sich als zuverlässiger Berater erwiesen hat und auch in den anderen Teilen immer zweckmässig Auskunft zu geben scheint. Die grosse Liste von etwa 150 Mitarbeitern, die fast durchweg erste Namen ihres Faches repräsentieren, garantiert zudem dafür, dass in jeder Richtung Bestes geboten wird, und so darf das Werk darauf rechnen, zu den vielen Freunden, die es sich bereits erworben hat, weitere zu erringen. Die bestens bekannte Verlagsanstalt hat auch ihrerseits dafür Sorge getragen, die Ausstattung des Werkes würdig und erfreulich zu gestalten.

R A.

Brockhaus' kleines Konversationslexikon, 5. neu bearbeitete Auflage in zwei Bänden. Bd. 1: A bis K, 1042 Seiten mit 1000 Abbildungen, 63 Tafeln, 221 Karten und 34 Beilagen.

Bei dieser Form menschlicher Wissensenergie ist es der Kapazitätsfaktor, der auf einen erstaunlich hohen Wert gebracht worden ist; der Konstanz des Produktes zuliebe muss hier der Intensitätsfaktor, die Gründlichkeit, sich mit einem sehr bescheidenen Maass begnügen. Dieses Verhältnis liegt in der Natur der Sache, und man muss zur Beurteilung des Wertes eines Konversationslexikons einerseits sehen, wie vollständig die Zahl der Stichwörter ist, anderseits, ob das Wenige, was dem Umfang nach über jedes gesagt werden kann, prägnant und zutreffend ist. In erster Hinsicht kann man dem vorliegenden Lexikon nur das beste Zeugnis erteilen. Man wird in der Tat kaum einen Begriff ausdenken können, über den das Lexikon nicht irgend eine Auskunft enthielte, und im allgemeinen scheint auch die Qualität der Auskünfte allen billigen Anforderungen zu genügen. Allerdings scheint bei der

allgemeinen Bildung, entsprechend der Auffassung einer früheren Generation, die Naturwissenschaft noch immer ein wenig als das Stiefkind betrachtet worden zu sein. Mindestens sind die Auskünfte auf dem Gebiet unserer Wissenschaft, die ja vielleicht gerade für unsere Leser nicht in Betracht kommen, da sie sich darüber anderweitig geeignete Auskünfte zu holen verstehen werden, nicht durchweg einwandsfrei. Gegen manche ist nichts einzuwenden, während mancher andere, z. B. der kleine Artikel „Galvanismus", eine Fülle unmoderner und sicher falscher Angaben, resp. schiefer Auffassungen enthält. Auf dem Gebiete der beschreibenden Naturwissenschaften sind aber wohl solche Einwände wesentlich weniger zu erheben. Alles in allem genommen, bedarf es für ein Werk, das sich einen so weit verbreiteten Freundeskreis erworben hat, keiner speziellen Empfehlung. Der moderne Mensch kann heutzutage eines solchen Hausfreundes wohl kaum mehr entraten.

R. A.

Die Chemische Reichsanstalt. Von **W. Ostwald.** Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1906. 28 Seiten. Preis 1 Mk.

Man wird sich erinnern (siehe diese Zeitschrift **12** [9], 170), dass der Verf. einer der drei Koryphäen ist, die den Gedanken der Gründung einer Chemischen Reichsanstalt ins Leben gerufen haben. Die Gesichtspunkte und Beweggründe dafür, die der Verf. schon mündlich bei der zitierten Gelegenheit ausgesprochen hat, bietet uns die vorliegende Broschüre im Druck, und jedem, der sich für seine beredten Ausführungen interessiert, dem sei sie aufs angelegentlichste empfohlen. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, dass der Preis vom Verlage in Anbetracht des geringen Umfanges ungebührlich hoch angesetzt ist. Der neue Verlag scheint die klangvollen Namen seiner Autoren, statt sich an dem durch sie garantierten sicheren Umsatze schadlos zu halten, dem lesenden Publikum belasten zu wollen. (Vergl. Z. f. Elektroch. **12**, 679.) R. A.

TAGESNEUIGKEITEN.

Lord Kelvin wendet sich in einem Briefe an die „Times" gegen „jene neue Schule von Physikern und Chemikern, welche die von Demokritos vor dritthalbtausend Jahren in die Naturlehre eingeführte und im 19. Jahrhundert hauptsächlich unter dem Einflusse Daltons allgemein angenommene atomistische Theorie der Materie durch Hypothesen ersetzen wollen", die Unveränderlichkeit der kleinsten Teile der Materie leugnen und an allmähliche Umwandlung von Elementen in andere Elemente glauben, wie dies in einem Falle bei Umwandlung von Radium in Helium durch Sir William Ramsay durch Versuche gezeigt worden sein soll. Kelvin leugnet, dass man aus diesem vereinzelten Versuch jene gewagten Schlüsse ziehen dürfe, und meint, es beweise bloss, dass Radium schon von vornherein Helium enthalten habe, das während des Versuches zum Vorschein gekommen ist.

(Tägl. Rundschau.)

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aberdeen. Bei der 400. Jahresfeier der Universität Aberdeen wird Prof. Dr. W. Ostwald im Auftrage der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig eine Adresse überreichen. Ueber eine besondere Ehrung, die Geheimrat Ostwald dabei zugedacht ist, berichten wir nach der Feier.

Aschaffenburg (Forstliche Hochschule). Der a. o. Professor für Physik und Vermessungskunde Dr. R. Geigel wurde zum o. Professor ernannt.

Berlin (Universität). Für das Jahr 1909 stellt die philosophische Fakultät der Universität für die Benekesche Preisstiftung folgende neue Preisaufgabe: „Von Etvös wurde ein sehr empfindliches Verfahren angegeben, Trägheit und Gravität der Materie zu vergleichen. Mit Rücksicht darauf und in Hinblick auf die neuere Entwicklung der Elektrodynamik sowie auf die Entdeckung der radioaktiven Stoffe ist das Newtonsche Gesetz der Proportionalität von Trägheit und Gravität möglichst eingehend zu prüfen." Bewerbungsschriften sind bis 31. August 1908 an die Fakultät einzusenden. Der erste Preis beträgt 3400 Mk., der zweite 680 Mk. Die gekrönten Arbeiten bleiben unbeschränktes Eigentum ihrer Verfasser. — An Stelle von Prof. Dr. P. Drude ist Prof. Dr. W. Wien-Würzburg als o. Professor für Physik und Direktor des physikalischen Institutes berufen worden. — An die Stelle von Prof. Dr. H. Jahn tritt Prof. Dr. M. Bodenstein-Leipzig. — (Bergakademie.) Für die neue etatsmässige Professur für Eisenhüttenkunde wurde der Stahlwerksdirektor R. Eichhoff-Remscheid unter gleichzeitiger Ernennung zum o. Professor berufen.

Dresden. Prof. Dr. M. Töbler (Physik) feierte seinen 70. Geburtstag.

Dublin. Professor W. N. Hartley erhielt von der Londoner Chemical Society die Longstaff-Medaille in Anerkennung seiner spektrometrischen Untersuchungen.

Freiberg. Der Dipl.-Ingenieur W. Heike wurde zum Dozenten für Eisenprobierkunde ernannt.

Freiburg i. B. Prof. Dr. A. Osann wurde zum o. Professor für Mineralogie, Kristallographie und Petrographie ernannt.

Lausanne. Auf die neu gegründete a. o. Professur für wissenschaftliche Photographie wurde Privatdozent Reiss berufen.

Lemberg. Privatdozent Dr. Th. Godlewski wurde zum a. o. Professor für allgemeine und technische Physik ernannt.

Marburg. An Stelle von Professor Schenck wurde Privatdozent Dr. K. Fries zum Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut ernannt.

München (Techn. Hochschule). Dr. J. Hofer erhielt einen Lehrauftrag für analytische Chemie.

Münster. Prof. Dr. W. Hittorf feierte sein goldenes Professorenjubiläum. Von den drei Fakultäten wurde ihm seine Büste überreicht, die in der Aula aufgestellt werden soll. Er überwies der naturwissenschaftlichen Fakultät 25000 Mk., deren Zinsen zur Förderung naturwissenschaftlicher Arbeiten Verwendung finden sollen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 14. September 1906. Nr. 37. (S. 697—712.)

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ABSCHEIDUNG DES EISENS AUS DEN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN SEINES CHLORÜRS UND SULFATES.

Von *A. Ryss* und *A. Bogomolny.*

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

I. Einleitung.

In der Galvanotechnik hat man schon seit längerer Zeit der elektrolytischen Abscheidung des Eisens grosse Aufmerksamkeit zugewandt. Für typographische Zwecke werden die galvanoplastisch erzeugten Kupferclichés und Druckplatten mit einem elektrolytischen Eisenniederschlag gedeckt, um sie sowohl gegen Druckfarben, die mit Kupfer reagieren, als auch gegen Abnutzung beim Druck widerstandsfähiger zu machen.

Für die Herstellung des Elektrolyteisens kommen nur die Neutralsalze, Doppelsalze und komplexen Verbindungen in Betracht. Ammoniakalische und alkalische Lösungen der beiden ersten Gruppen sind deshalb nicht verwendbar, weil Eisen durch Ammoniak und freies Alkali als Hydroxyd ausgefällt wird[2]). Von den komplexen Salzen[3]) sind manche[4]) so gering dissociiert, das sie überhaupt kein Eisen kathodisch abscheiden.

Grosse Schwierigkeiten entstehen auch bei der Elektrolyse der neutralen Salze[5]). Diese sind durch die grosse Reaktionsfähigkeit des Eisens bedingt, das nicht nur in zwei Verbindungsstufen Ferro und Ferri auftritt, sondern auch sehr leicht aus der einen in die andere übergeht.

Die Salze der Ferristufe erleiden Hydrolyse, die zur Bildung basischer Salze oder zur Abscheidung von Hydroxyden führt[6]), ein Umstand, der sich — auch nach unseren Erfahrungen — bei der Elektrolyse sehr unangenehm bemerkbar macht, weil erstens die Bäder sich stark trüben und der Niederschlag manchmal die Kathode ganz dicht bedeckt, wodurch die homogene Ausscheidung des Eisens verhindert wird, und weil zweitens die frei gewordene Säure Wasserstoffentwicklung hervorruft.

1) A. Ryss, Elektrolytische Abscheidung des Eisens aus Sulfatbädern; A. Bogomolny, Elektrolytische Abscheidung des Eisens aus Chlorürbädern.

2) B. Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse (1897).

3) Peters, Z. f. Elektroch. **4**, 534 bis 537 (1891); Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 193 bis 226 (1898); Jahrb. d. Elektroch. **5**, 139 (1899); Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 116 bis 121 (1899).

4) Schaum, Z. f. Elektroch. **5**, 316 bis 319 (1899); Jahrb. d. Elektrochemie **5**, 141 (1899); Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 100 (1890).

5 u. 6) Jordis, Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen **64** (1901).

In der Literatur wurde mehrmals die Vermutung ausgesprochen, dass die Bildung von Vertiefungen und Poren der Wasserstoffentwicklung zuzuschreiben sei. Lenz[1]) bezeichnete diese Vermutung als vollkommen zutreffend und bemühte sich, dies durch genaue Untersuchungen zu beweisen, deren Resultate mit denen von Haber[2]) übereinstimmen.

Tadellose dünne und auch dickere Schichten herzustellen, ist der Banknotendruckerei der Oesterreichisch-Ungarischen Bank und der russischen Expedition für Staatspapiere gelungen, welche ihre Noten mit Eisenclichés drucken; das Verfahren wird geheim gehalten[3]). Vermutlich wird das altbekannte Kleinsche Eisenbad ($FeSO_4$ und $MgSO_4$) benutzt. Die Stromdichte ist jedenfalls sehr gering (z. B. braucht man zur Herstellung einer Eisenplatte von 2 mm Dicke $1^1/_2$ Monate[4]).

Einen umfassenden Bericht über seine Versuche, Eisen elektrolytisch herzustellen, gibt Warrentrapp[5]). Er beschreibt darin die Herstellung von Eisen aus Eisensulfatlösungen (mit oder ohne Zusatz von NH_4Cl). Von weiteren Arbeiten ist die von Lenz[6]) zu erwähnen, der den Kleinschen Prozess wieder aufnahm, indem er eine Lösung von $FeSO_4$ und $MgSO_4$ benutzte, die sehr sorgfältig mit $MgCO_3$ neutralisiert war. Skrabal verwendet das Mohrsche Salz als Elektrolyt, indem er Eisen auf einen Platinstreifen niederschlägt. Als Anode diente eine künstlich präparierte Platinelektrode, die vorher mit elektrolytischem Eisen (aus Ammoniumferroxalatlösung) bedeckt war[7]). Thiele[8]) erhielt aus einer Lösung von $FeCl_2$ unter Zusatz von Eisessig „einen schwarzen pulvrigen Niederschlag". Kramer[9]) bemerkt ganz kurz, dass

1) Lenz, Journ. f. prakt. Chemie **108**, 498 (1869); Winteler, Z. f. Elektroch. **4**, 338 (1898).

2) Haber, Z. f. Elektroch. **4**, 410 (1898).

3) Ebendaselbst.

4) Ebendaselbst.

5) Varrentrapp, Dingl. Polyt. Journ. **187**, 150.

6) Lenz, l. c.

7) Z. f. Elektroch. **10**, 749 (1904).

8) Thiele, Lieb. Annal. **265**, 58 (1891).

9) Kramer, Chem. Centralblatt, Jahrg. 1861, 273.

man durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf reine Eisenchlorürlösungen auf der Kathode „einen matten bleigrauen Niederschlag“ erhält. In neuester Zeit hat Classen[1]) einige Methoden angegeben, um Eisen aus schwefelsauren Lösungen unter Zusatz von Ammoniumsulfat elektrolytisch herzustellen; dann sind noch für die Elektrolyse des Eisens empfohlen: Lösungen mit citronen- und weinsauren Alkalien[2]), auch Lösungen mit phosphorsaurem Natrium[3]) oder phosphorsaurem Alkali[4]), und schliesslich gibt es noch eine grosse Menge „Rezepte“ von Langbein[5]), Pfanhäuser[6]), Foerster[7]) u. a.

Schliesslich möchten wir auf die Arbeiten von Maximowitsch[8]) und auf die Patente: 1. von Burgess und Hambüchen[9]) (Eisenammoniumsulfatlösungen), 2. von Merck[10]) (Eisenchlorürlösungen) und 3. von Hiorns[11]) ($FeCl_2$-Lösungen unter Zusatz von Salmiak) hinweisen.

II. Experimentelles.

Wir haben zuerst eine ganze Reihe von Versuchen mit $FeCl_2$ und $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ ohne irgend welche Zusätze ausgeführt. Als Anoden benutzten wir Eisenblech, als Kathoden diente uns dasselbe Metall in Cylinderform. Die Entfettung der Kathoden wurde immer sorgfältig ausgeführt (mit NO_3H und Kochen mit konz. KOH). Wir konnten zunächst feststellen, dass die Bewegung der Kathoden für das Aussehen der elektrolytischen Eisenniederschläge von grosser Bedeutung ist. Bei beweglichen Kathoden wird der Niederschlag viel regelmässiger verteilt wie bei ruhenden, die Porenbildung ist nicht so gross; infolgedessen sind alle folgenden Untersuchungen bei rascher Bewegung ausgeführt worden. (Vergl. die Abbildungen.)

Einfluss der Stromdichte.

Um den Einfluss der Stromdichte auf die Eigenschaften des Eisenniederschlages zu untersuchen, haben wir einige Versuche mit verschiedenen Stromdichten angestellt. Es war leicht zu konstatieren, dass bei der Zunahme der Stromdichte die Gasentwicklung sich vergrössert und infolgedessen die Anzahl der Poren und Vertiefungen an der Kathode sich vermehrt. Bei Chlorürbädern konnte eine Stromdichte von 0,4 Amp/qdm Kathodenfläche, bei Sulfatbädern eine solche von 0,5 Amp/qdm noch ganz gut verwendet werden, doch erwies es sich vorteilhafter, die ersten Stunden mit kleineren Stromdichten zu arbeiten und erst später allmählich eine Steigung bis 0,4, bezw. 0,5 Amp/qdm eintreten zu lassen.

Einfluss der Konzentration und Temperatur.

Bei der Zusammenfassung der verschiedenen Ergebnisse unserer Versuche müssen wir von vornherein auf die Schwierigkeit verweisen, die mit ihrer exakten Darlegung verbunden ist. Die vielen Schattierungen in der Art des Anhaftens und der Verteilung, sowie im Gesamtaussehen des Niederschlages lassen sich schwierig in einer Tabelle ausdrücken und hängen nicht wenig von der individuellen Auffassung ab.

Der Verzicht auf Tabellen, deren Fehlen vielleicht als eine Lücke empfunden werden könnte, ist uns so zu sagen als eine Notwendigkeit erschienen, da derartige Zusammenfassungen keinerlei Aufklärung über kleine, kaum definierbare Nuancen, die bei den verschiedenen Arbeitsbedingungen auftraten, geben, im Gegenteil unter Umständen irre führen können.

Dagegen haben wir eine Anzahl Photographieen angefertigt, die unsere besonders charakteristischen Resultate dem Auge direkt zur Anschauung bringen.

Beim Ueberblick über die erhaltenen Resultate zeigt es sich ganz deutlich, dass die Konzentration der beiden Salze, sowie die Temperatur, bei welcher die Elektrolyse stattfindet, von sehr grosser Bedeutung sind, und zwar geht in Ferroammoniumsulfatlösungen die Elektrolyse am besten bei Zimmertemperatur und einer Konzentration von 70 g kristallisiertem Salz auf 1 Liter Wasser vor sich. Bei höheren Temperaturen wurde der Niederschlag entweder mehr oder weniger kristallinisch oder es traten grosse ovale Löcher, bezw. unregelmässige Streifen auf.

Wir erhalten also, um es nochmals zu wiederholen, bei angegebenem Bade und allmählichem Anstieg der Stromdichte bis 0,5 Amp/qdm leicht einen schönen homogenen Niederschlag, und zwar von einer Dicke bis zu 1,2 mm. Bei weiterer Elektrolyse wird jedoch der Niederschlag unregelmässig und haftet schlecht.

Bei Eisenchlorürlösungen wurden ganz andere Resultate erhalten. Hier erwies sich eine Temperatur von 60 bis 70° als die günstigste,

---

1) Classen, Quantitative Analyse.

2) Smith, Americ. chem. Journ. **10**, 330; Zeitschr. f. analytische Chemie **28**, 342.

3) Moore, Chem. News **53**, 203 (1866).

4) Brand, Zeitschr. f. analytische Chemie **28**, 581.

5) Langbein, Handb. d. galv. Metallniederschl. 424 bis 425; 580 bis 584.

6) Pfanhäuser, Elektroplattierung, 499.

7) Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen 293.

8) Z. f. Elektroch. **11**, 52 (1905).

9) Elektroch. Zeitschr. 1904/05, 76 bis 78; Electroch. Ind. **2**, 184 (1904).

10) D. R.-P. Nr. 126839.

11) Z. f. Elektroch. **2**, 648; Electrician Nr. 910, 843 (1895).

Tabelle 1.

Zusätze von Säuren und Salzen.

Nr.	Konzentration der $(NH_4)_2 Fe (SO_4)_2$	Stromdichte pro qdm	Zusätze	Aussehen der Kathode und andere Bemerkungen.
1	70 g auf 1 Liter H_2O	0,3 — 0,5	5 g Ameisensäure auf 1 Liter H_2O	Keine Eisenausscheidung, da der Elektrolyt sauer reagiert.
2	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Milchsäure auf 1 Liter H_2O	
3	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Citronensäure auf 1 Liter H_2O	
4	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Kalium-Natriumtartrat auf 1 Liter H_2O	Reagiert im freien Zustande alkalisch, bei dem Zusatz ist der Elektrolyt sauer. Kein Elektrolyteisen.
5	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Benzoësäure auf 1 Liter H_2O	Eisenniederschlag schwarz.
6	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g salicylsaures Natrium auf 1 Liter H_2O	Eisenniederschlag schwarz, Elektrolyt violett.
7	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Essigsaures Natrium auf 1 Liter H_2O	Schwarzer Niederschlag. Bad wenig sauer.
8	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Chlorammonium auf 1 Liter H_2O	Grosse Löcherbildung.
9	Desgl.	0,3 — 0,5	CO_2 (Gas) durchgeleitet	Niederschlag wenig glänzend. Feine Vertiefungen.
10	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Magnesiumsulfat auf 1 Liter H_2O	Niederschlag grauschwarz. Feine Vertiefungen und Streifen.
11	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Natriumkarbonat auf 1 Liter H_2O	Poren und Vertiefungen.
12	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Natriumsulfid auf 1 Liter H_2O	Niederschlag schwarz. Bad alkalisch.
13	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Kaliumbromid auf 1 Liter H_2O	Oberfläche homogen, fett, glänzend (Fig. 252, XI). Poren und Vertiefungen nach 50 Amp/Std.
14	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Borsäure auf 1 Liter H_2O	Poren und Vertiefungen, Neigung zur Abblätterung. Bad schwach sauer.

und in Bezug auf die Konzentration zeigte es sich, dass mit ihrer Steigerung eine Verbesserung des Niederschlages eintrat. Sogar eine Lösung von 1 kg $FeCl_2$[1]) auf 1 Liter Wasser ergab gute Niederschläge. Es gelang jedoch nicht, eine grössere Schichtdicke von tadelloser Beschaffenheit als 0,3 mm zu erreichen. Es traten dann kleine Vertiefungen auf. In der Patentschrift von Merck heisst es, dass man bei einer 100prozentigen $FeCl_2$-Lösung und bei einer Temperatur von etwa 70^0 „eine beliebige Dicke erhalten kann". Aber es ist dort nicht angegeben, wie sich das Elektrolyteisen auf der Kathode verteilt und wie es eigentlich aussieht. Nach unseren Erfahrungen ist es jedenfalls nicht möglich, unter den dort angegebenen Bedingungen eine beliebige homogene Schichtdicke von tadelloser Beschaffenheit zu erhalten.

Wir möchten noch besonders erwähnen, dass, wie schon angedeutet, bei Zimmertemperatur das Aussehen des Eisenniederschlages bei gleicher Stromdichte viel schlechter war als bei erhöhter Temperatur. Es war unmöglich, eine regelmässige Schicht zu erhalten, die Anzahl der Poren und Vertiefungen nahm stetig zu, der Niederschlag war meistens matt, und bei Verwendung von wenig konzentrierten Chlorürlösungen war sogar eine Abblätterung des Niederschlages zu konstatieren. Merkwürdig war es auch, dass bei Vergrösserung der Konzentration die Anzahl der Vertiefungen rasch zunahm, im Gegensatz zu dem Verhalten bei erhöhter Temperatur, so war z. B. bei einer 100prozentigen Eisenchlorürlösung die Kathode vollständig von Poren durchsetzt.

Vergleichen wir jetzt die Resultate der $FeCl_2$ und $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$-Lösungen, so ergibt sich:

1. Bei Eisensulfatlösungen ist erhöhte Temperatur schädlich, bei Eisenchlorürlösungen ist erhöhte Temperatur sehr vorteilhaft.

2. Bei Eisensulfatbädern liegen die günstigsten Resultate bei einer Konzentration von 70 g im Liter H_2O, bei Eisenchlorürlösungen bei einer Konzentration von 1 kg im Liter H_2O.

1) Von Merck als pur. pro Analysi bezogen.

Tabelle 2.

Zusätze von Alkoholen, Aldhyden, Ketonen u. s. w.

Nr.	Konzentration der $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$	Stromdichte pro qdm	Zusätze	Aussehen der Kathode und andere Bemerkungen.
1	70 g auf 1 Liter H_2O	0,3 — 0,5	5 g Aethylalkohol auf 1 Liter H_2O	Niederschlag matt, sammetartig nach Aussehen, fühlt sich aber rauh an, Oxydation des Salzes eine Zeit lang verhindert.
2	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Glycerin auf 1 Liter H_2O	
3	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Mannit auf 1 Liter H_2O	
4	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Aceton auf 1 Liter H_2O	Ovale Löcherbildung, kaum bemerkbare Streifen. Verzögerung der Oxydation des Salzes.
5	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Acetaldehyd auf 1 Liter H_2O	
6	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Rhodan-ammonium auf 1 Liter H_2O	Niederschlag ist spröde, Starke Abblätterung. Nach Aussehen an das Zinn erinnernd. HCN-Entwicklung. Grosser braunroter Niederschlag.
7	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Anilin auf 1 Liter H_2O	In verdünnter H_2SO_4 gelöst bis zur neutralen Reaktion auf Kongopapier. Dem Bade zugegeben, reagierte dasselbe sauer.
8	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Methyläthylester auf 1 Liter H_2O	Rauhe Oberfläche, unregelmässige Streifen. $Fe(OH)_3$ fein verteilt.
9	Desgl.	0,3 — 0,5	5 g Dimethylester auf 1 Liter H_2O	
11	Desgl.	0,3 — 0,5	Zucker	Das Aussehen der Kathode erinnerte an das Aussehen von metallischem Zinn. Nähere Beobachtungen ergaben: Je grösser die Konzentration des Zuckers, um so mehr findet Abblätterung statt und um so grösser ist der Glanz der Kathode. Auf die Konzentration des $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$ scheint es hier nicht anzukommen. — Der Eintritt der Abblätterung kann hinausgeschoben werden bei dem Bade: 70 g kristallisiertes $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$-Salz auf 1 Liter H_2O bei Hinzufügung von 10% Zucker. **Temperatur 45 bis 55°, Stromdichte nicht über 0,3 Amp. pro qdm.** Eine weitere Hinausschiebung bewirkt ein Zusatz von 5% Borsäure. Eine völlige Verhinderung der Abblätterung trat aber nicht ein. (Vergl. die Abbildung.)

Alle Bäder hatten ein schmutziges Aussehen, das $Fe(OH)_3$ setzte sich an der Kathode an, sogar dann, wenn die Kathode in sehr rasche Umdrehung versetzt war.

Um das Absetzen des Niederschlages zu vermeiden, wurden Versuche mit einer Art Filter an der Kathode angestellt. Feines Messingdrahtnetz wurde cylindrisch gebogen und aussen und innen mit festgenähtem Filtriertuch umgeben und als mitrotierende Hülle um die Kathode gelegt. Die Versuche misslangen, wie Fig. 252, IX, zeigt. Cylinder und Kathode bildeten nach der Elektrolyse eine untrennbare Masse.

Einflusss der verschiedenen Zusätze zu $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$-Bädern.

Wir versuchten nun eine Reihe von Zusätzen[1]), um zu prüfen, ob wir nicht damit bessere Resultate erzielen könnten.

Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, da sich diese Temperatur bei zusatzfreien Lösungen als die beste erwiesen hatte.

Die Resultate sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, bildet sich ein homogener Niederschlag von elektrolytischem Eisen aus reinen Salzlösungen nur bis zu einer gewissen Dicke und bei unbedingter Berücksichtigung bestimmter Bedingungen. Bei weiterem Elektrolysieren verschlechtert er sich und, was wir besonders hervorheben möchten, es gelingt nicht, ihn durch Erneuerung des Bades zu verbessern. Auch die oben angegebenen Zusätze führten keine Verbesserung herbei.

Wir haben nun die Frage zu beantworten versucht, welche Ursache diesem Verhalten zu Grunde liegt und wie das Uebel beseitigt werden kann.

1) Arthur Müller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 11; Mitteilungen des k. k. militär-geographischen Instituts **6**, 51 (1886); Foerster, Z. f. Elektroch. **5**, 508; Le Blanc, Monographieen über angewandte Elektrochemie, Nr. 3, S. 5. Siehe ferner: Z. f. Elektroch. **12**, 317 (1906); Z. f. Elektroch. **11**, 229 (1905); Electroch. Ind. **1**, 407 (1903); Chem. Centralbl., Jahrgang 1905, II, 106.

Tabelle 3.

Nr.	Stromdichte pro qdm	Konzentration	Zusätze		Aussehen der Kathode.
1	0,3 Amp.	200 g $FeCl_2$ auf 1 Liter H_2O	50 g $MgSO_4$ auf 1 Liter H_2O	4 bis 5 g $NaHCO_3$ auf 1 Liter	Glänzend, eine Schicht von 2 mm Dicke, ohne Poren und Vertiefungen; Oberfläche ziemlich glatt.
2	Desgl.	Desgl.	Kein $MgSO_4$	4 bis 5 g $NaHCO_3$ auf 1 Liter	Glänzend, silberweiss, aber Poren und Vertiefungen, wie gewöhnlich.
3	Desgl.	Desgl.	50 g $MgSO_4$ auf 1 Liter H_2O	4 bis 5 g $MgCO_3$ auf 1 Liter	Unregelmässige Verteilung des Niederschlages, viele Streifen.
4	Desgl.	Desgl.	Desgl.	4 bis 5 g CH_3COONa auf 1 Liter	Die Resultate bei 4, 5 und 6 waren ganz übereinstimmend, keine metallische Abscheidung; die Kathoden waren mit einer schwarzen Masse bedeckt. Ein Auswaschen der Kathoden war unmöglich, da die schwarze Masse an der Kathode sehr schlecht haftet.
5	Desgl.	Desgl.	Desgl.	4 bis 5 g $(COONa)_2$ auf 1 Liter	
6	Desgl.	Desgl.	Desgl.	4 bis 5 g C_6H_5COONa auf 1 Liter	

Sollte die in der Literatur mehrmals ausgesprochene Vermutung, dass die Bildung von Poren der H-Entwicklung zuzuschreiben sei, richtig sein, so wäre das Problem vielleicht überhaupt nicht zu lösen, da wenigstens bei einer wässerigen Lösung die H-Entwicklung nicht zu vermeiden ist.

Aufschlüsse in dieser Beziehung geben Versuche, die wir im Anschluss an Maximowitsch[1]) angestellt haben[2]).

Ein Gefäss von 2 Liter Inhalt wurde mit einer Lösung gefüllt, die durch Anwendung von 200 g Merckschem $FeCl_2$, bezw. kristallisiertem $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ und 50 g $MgSO_4$ pro Liter Wasser hergestellt war. Nach dem Zusatz von 8 g $NaHCO_3$ (4 g pro Liter) bildete sich ein schmutziger Schaum auf der Oberfläche. Die anfangs trübe Lösung hellte sich allmählich unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages auf. Zweimal wöchentlich wurde während der lange dauernden Elektrolyse $NaHCO_3$ in Portionen von 8 bis 10 g dem Bade zugesetzt. Die Anode bestand aus Eisenblech, die Kathode war wie gewöhnlich cylinderförmig gebogen, gut mit konzentrierter KOH entfettet und wurde durch einen Motor in Rotation gebracht. Die Stromdichte betrug 0,3 Amp/qdm Kathodenfläche; die Elektrodenspannung etwa 0,6 bis 0,7 Volt. Ein Versuch dauerte drei Wochen. Das abgeschiedene Elektrolyteisen war zuerst wenig glänzend, aber ganz regelmässig verteilt. Nach vier Tagen traten unten und oben einzelne Poren auf, welche aber später wieder verschwanden. Die Stromausbeute war etwa 96%. Auf der Kathode wurde eine Schicht von 2 mm Dicke niedergeschlagen, ohne dass der Niederschlag inhomogen geworden war. Ein Zusatz von $MgSO_4$ und $NaHCO_3$ zu Eisenammoniumsulfat und zu $FeCl_2$-Lösungen gibt also wirklich die Möglichkeit, eine — soweit unsere Versuche reichen — beliebige Dicke ohne Poren und Vertiefungen zu erhalten.

Die Ursache der günstigen Resultate sieht Maximowitsch in einer Verminderung der H-Ionen. Es heisst bei ihm wörtlich: „Das günstige Verhalten eines mit kohlensauren Verbindungen versehenen Bades ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die CO_3-Ionen sich mit Wasserstoffionen unter Bildung von H_2O und CO_2 verbinden." In der Tat konnten wir wirklich bemerken, dass ein Bad mit $NaHCO_3$-Zusatz sogar nach Verlauf von mehr als zwei Wochen mit Lackmuspapier keine saure Reaktion zeigte. Bei Eisensulfat- oder Chlorürbädern ohne Zusatz von $NaHCO_3$ war dieses nicht der Fall. Sogar nach einigen Stunden haben die Bäder schwach sauer reagiert, und diese freie Säure scheint für die Eisenbäder sehr schädlich zu sein.

Um selbst über die Bedeutung und den Einfluss des Zusatzes von $NaHCO_3$ und $MgSO_4$ Aufschluss zu erhalten, führten wir eine ganze Reihe von Versuchen aus.

Wir prüften zuerst, ob sich das kohlensaure Salz durch das Salz einer anderen schwachen Säure ersetzen liesse, das ja ebenfalls $H^{\cdot}$ vermindernd wirken müsste. Wir wählten Natriumacetat, benzoësaures Natrium, auch $MgCO_3$. Der Zusatz von $MgSO_4$ wurde unverändert beibehalten. Bei weiteren Versuchen wurde dieser Zusatz fortgelassen. Schliesslich wurde noch ein Versuch mit Kaliumoxalat als Zusatz gemacht.

1) Maximowitsch, Z. f. Elektroch. **11**, 52 (1905).

2) Es sei darauf hingewiesen, dass Maximowitsch nur mit $FeSO_4$-Lösungen gearbeitet hat.

Tabelle 4.

Nr.	Konzentration	Stromdichte pro 100 qcm	Zusätze		Aussehen der Kathode
1	200 g $FeCl_2$ auf 1 Liter H_2O	0,3 Amp.	50 g $MgSO_4$ auf 1 Liter H_2O	—	Schwarz, eine ganz dünne Schicht ganz regelmässig verteilt, später Streifen.
2	Desgl.	Desgl.	50 g Na_2SO_4 auf 1 Liter H_2O	4 bis 5 g $NaHCO_3$ auf 1 Liter	Schwarz glänzende Streifen.
3	Desgl.	Desgl.	50 g $(NH_4)_2SO_4$ auf 1 Liter H_2O	Desgl.	Schwarz, unregelmässige Verteilung des Niederschlages.
4	Desgl.	Desgl.	50 g $MgCl_2$ auf 1 Liter H_2O	Desgl.	Glänzend, silberweiss, Poren und Vertiefungen.
5	Desgl.	Desgl.	50 g $Mg(NO_3)_2$ auf 1 Liter H_2O	Desgl.	Schwarz, unregelmässig.
6	Desgl.	Desgl.	50 g $MgSO_4$ auf 1 Liter H_2O	4 bis 5 g $MgCO_3$ auf 1 Liter	Unregelmässige Verteilung, streifig.

Betrachten wir die erhaltenen Resultate genauer (Tabelle 3), so kommen wir zu dem Schluss, dass das günstige Verhalten eines mit $NaHCO_3$ und $MgSO_4$ versetzten Bades nicht lediglich der Kohlensäure zuzuschreiben ist, denn bei einem mit $NaHCO_3$, aber ohne $MgSO_4$ versehenen Bade (Versuch 2, Tabelle 3) sind Poren und Vertiefungen deutlich zu bemerken.

Ist aber vielleicht das günstige Verhalten dem $MgSO_4$-Zusatz zuzuschreiben? Diese Frage muss ebenfalls verneint werden, da ein mit $MgSO_4$, aber ohne $NaHCO_3$ versehenes Bad keine guten Resultate gab (Versuch 1, Tabelle 4).

Weitere Versuche, das $MgSO_4$ durch andere Zusätze, wie Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2$ oder $Mg(NO_3)_2$ zu ersetzen, blieben resultatlos.

Es mag noch erwähnt werden, dass mittels einiger Aenderungen der Stromdichte und Konzentration festgestellt wurde, dass bei einer Stromdichte von etwa 0,3 Amp/qdm und einer Konzentration von 200 g Merckschem $FeCl_2$, bezw. 200 g kristallisiertem $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ pro Liter H_2O bei Zusatz von 50 g $MgSO_4$ und 5 g $NaHCO_3$ die besten Resultate zu erhalten sind.

Die $FeCl_2$-Lösungen wurden immer vor dem Versuch filtriert.

Zum Schluss möchten wir noch bemerken, dass die von uns ausgeführten Nachprüfungen der Patente von Hiorns, Burgess und Hambüchen, sowie aller „Rezepte" von Langbein[1]) insofern keine befriedigenden Resultate ergaben, als es uns nicht gelang, homogene Niederschläge von beträchtlicher Dicke zu erhalten.

1) Handb. d. elektrolytischen Metallniederschläge 425 bis 427 und 580 bis 584.

Das Badrezept von Pfanhäuser[1]) ist für ganz dünne Ueberzüge gut geeignet, aber ein Zusatz von NH_4Cl und Natriumcitrat scheint uns für Zwecke der Verstählung ganz überflüssig zu sein, da dünne Eisenüberzüge auch sehr wohl ohne irgend welche Zusätze, wie unsere Versuche gezeigt haben, mit Leichtigkeit erhalten werden können.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. M. Le Blanc für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielseitige Hilfe unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Erklärung der Abbildungen (Fig. 252, I bis XII) [sämtlich aus $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$-Bädern].

I: Charakteristische Platte für ovale Löcherbildung. Die Löcher treten gewöhnlich bei Zimmertemperatur und bei 0,002 bis 0,005 Stromdichte auf.

II zeigt eine abblätternde Elektrode; oben ist die Abblätterung stärker, in der Mitte fängt sie nur an (auf der Abbildung wenig deutlich). Diese Erscheinung kommt meistens zusammen mit ovaler Löcherbildung bei grösseren Konzentrationen, bei Zimmertemperatur und 0,002 bis 0,05 Stromdichte vor.

III stellt eine ruhende Kathode bei denselben Verhältnissen dar; man sieht deutlich den Vorteil der rotierenden Kathode.

IV stellt eine Elektrode bei 0,001 Stromdichte und 45 bis 60° dar. Fein kristallinische und rauhe Oberfläche — glänzend.

V stellt eine Elektrode bei günstig erwiesenem Bade (70 g auf 1 Liter, Zimmertemperatur, 0,002 bis 0,005 Stromdichte) dar.

1) Elektroplattierung, 583 und 584.

Vollständig homogene Oberfläche, matt, sammetartig, fühlt sich wie Plüsch an. Dicke 1,2 mm.

VI zeigt eine in Anlehnung an Mafimowitsch erzeugte Platte. Wunderschöne, homogene, glänzende Oberfläche. Ganz fein kristallinische Struktur. Dicke 2,3 mm.

IX: Elektrode mit der vorhin beschriebenen Schutzhülle.

X stellt eine Elektrode aus dem Bade mit Zucker und Borsäure dar. Abblätterung deutlich erkennbar.

XI: Elektrode aus dem Bade mit *KBr*.

I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII

Fig. 252.

VII: Charakteristische Platte, erzeugt bei 45 bis 60° und 0,002 bis 0,005 Stromdichte pro Quadratcentimeter. Grob kristallinisch, Streifenbildung, glänzend, sehr homogen.

VIII: Ganz feine Löcher, treten meistens bei Elektrolyse mit kleinen Stromdichten und Zimmertemperatur auf.

XII: Nur Streifenbildung zeigte sich öfters bei den Bädern mit geringeren Konzentrationen, Zimmertemperatur und 0,005 Amp. Stromdichte pro Quadratcentimeter (die schwarzen Flecke sind Fehler der Photographie).

(Eingegangen: 5. August.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Electric Boat Company, New York. D. R.-P. Nr. 172957, Kl. 21b. Patentiert vom 9. 12. 03 ab, ausgegeben am 30. 6. 06. **Elektrischer Sammler mit doppeltem, durch einen luftdicht abgedeckten Zwischenraum getrennten Kasten für Unterseeboote.** Die Batteriegefässe stehen, voneinander durch Wände getrennt, in einem langen Kasten, der von einem zweiten, luftdicht zugedeckten Kasten umgeben ist. Durch Holzleisten wird der Zwischenraum zwischen beiden Kästen aufrecht erhalten. Eine luftdicht abgedichtete Leiste umgibt peripherisch den inneren Kasten an seinem oberen Ende, so dass der Raum zwischen Batterieen und Deckel einerseits und der Raum zwischen den beiden Kästen anderseits voneinander abgeschlossen sind. Durch beide wird Luft geblasen, durch den Raum über den Batterieen, um die Säuredämpfe abzublasen, damit sie sich nicht im Schiffsraum verteilen, durch den Raum seitlich und unter dem inneren Kasten, um die Batterieen zu kühlen, wodurch die Verdampfung vermindert werden soll. H. D.

August Schneller und Dirk Koelemann. D. R.-P. Nr. 173519, Kl. 12h, Gruppe 4. Patentiert vom 28. 10. 03 ab, ausgegeben am 27. 7. 06. **Verfahren zum Behandeln von Gasen oder Gasgemischen mit dunklen elektrischen Entladungen (Ozon).** Gewöhnlich benutzt man als Dielektrika feste Stoffe, die gekühlt werden müssen. Während nun die Kühlung der mit der Erde verbundenen Elektrode keinerlei Schwierigkeiten macht, muss man, um keinen Kurzschluss durch die Erde hindurch zu bekommen, die Kühlflüssigkeit der anderen Elektrode isolieren, tropfenweise oder intermittierend zulaufen lassen oder dergl., was umständlich ist. Die Erfinder schlagen als Kühlflüssigkeit eine schlecht leitende Flüssigkeit, z. B. Oel, verseifte Oele, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w., vor, die dann gleichzeitig als Dielektrikum funktioniert, so dass man die feste dielektrische Schicht entweder ganz entbehren oder doch sehr dünn wählen kann. Fig. 253 bis 259 stellen einige Ausführungsformen des Gedankens dar. *c* ist in allen Figuren die fliessende Oelschicht, *b* deutet den Weg der Entladungen an, *a* und *d* sind die Stromzuführungen. In Fig. 253 u. 254 spielen die Entladungen direkt zwischen den Entladungsspitzen und der Oelschicht, in Fig. 255 u. 256 trennt ein dünnes, festes Dielektrikum die Oelschicht von dem Entladungsraum. In Fig. 257 ragen noch zuleitende Ansätze in die Oelschicht hinein, und in Fig. 258 sind beide dielektrischen Schichten durch fliessendes Oel gekühlt. Fig. 259 stellt schliesslich eine Ausführungsform dar, die sich am besten bewährt hat. Der Apparat besteht aus drei miteinander verschraubten gusseisernen Teilen. Der mittlere bildet den Entladungsraum mit der Gaszuführung *i* und

der Abführung *h*. Der untere enthält Oel oder Wasser, Einfluss bei *m*, Ausfluss bei *n*. Zwischen diesem und dem Entladungsraum ist eine an der oberen Seite emaillierte Metallplatte *p* angebracht, die auch durch eine Platte aus dielektrischem Material (Glas, Porzellan) ersetzt werden kann. Im Falle der Oelkühlung sind unter oder in dieser dielektrischen Schicht besondere Stromzuleitungen anzubringen. Der obere Behälter mit der Ein- und Ausflussöffnung *l* und *o* enthält eine zirkulierende Oelschicht. Vom Entladungsraum ist er durch ein dünnes Dielektrikum *r* getrennt. In der Oelschicht befinden sich die stromzuführenden Polspitzen. Die Dicke der Oelschicht richtet sich natürlich nach der Grösse der ganzen Anlage. H. D.

Fig. 253. Fig. 254.

Fig. 255. Fig. 256.

Fig. 257. Fig. 258.

Fig. 259.

W. Wunder. D. R.-P. Nr. 173520, Kl. 12h, Gruppe 1. Patentiert vom 22. 11. 04 ab, ausgegeben am 26. 7. 06. Verfahren zur **Elektrolyse zähflüssiger Körper**, insbesondere teigartiger Massen. Bei zähflüssigen Körpern ergibt sich oft die Schwierigkeit, dass die elektrolytisch entwickelten Gase schwer aus der Masse herausgehen und besonders leicht an den Elektroden haften bleiben, wo sie den Strom unterbrechen. Dies will der Erfinder dadurch vermeiden, dass er die Elektroden porös macht oder mit Löchern versieht und ausserdem den Elektrolyten unter Druck setzt. Die Poren müssen natürlich so klein sein, dass der zähflüssige Elektrolyt trotz des Druckes nicht in sie eindringt. Der Effekt des Druckes ist, dass die Gase von Orten höheren Druckes, d. h. aus dem Elektrolyten, nach Orten niederen Druckes, d. h. in die Elektrode hinein zu entweichen streben. Fig. 260 zeigt eine vollständige Vorrichtung, *a* ist der Elektrolyt, *b* der als eine Elektrode dienende Behälter, *c* ist ein leitender Körper, durch die Isolierungsschicht *d* von der anderen Elektrode getrennt. *c* wird durch die Pressvorrichtung *opq* auf die Schicht *f* gedrückt. *e* ist ein Abzugskanal für die Gase. Die Schicht *f* besteht aus Kohlenstückchen, von unten nach oben herauf grobkörniger werdend. Gegen die Aussenluft ist die Vorrichtung durch *mn* abgedichtet. Die Patentschrift beschreibt noch eine andere Elektrode, bestehend aus einem mit Kanälen versehenen massiven Körper. Der Apparat soll zur Ausführung des in der Patentschrift Nr. 120687 beschriebenen Verfahrens der elektrolytischen Darstellung von Alkaliverbindungen neben Chlor Anwendung finden. H. D.

Fig. 260.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg. D. R.-P. Nr. 173977, Kl. 12i, Gruppe 16. Patentiert vom 8. 10. 05 ab, ausgegeben am 26. 7. 06. Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 20. 2. 05. Verfahren zur Darstellung von **Persulfaten** durch Elektrolyse. Das in Z. f. Elektroch. **12**, 506, besprochene Verfahren zur Darstellung von $Na_2S_2O_8$, bestehend in der Erhöhung des Anodenpotentials durch Zusatz von Haloïden, gibt zwar zuerst gute Resultate, z. B. bei 1 Amp. pro Liter Elektrolyt zuerst 70 %, nach drei Tagen aber nur noch 30 %, wenn die Lösung eine mit 0,5 % $NaClO_4$ versetzte, gesättigte Natriumbisulfatlösung ist. Die Ursache ist die aus Persulfatlösung stets entstehende Carosche Säure, die als anodischer Depolarisator wirkt. Die oben genannte Lösung, ohne Carosche Lösung, gibt 70 % Ausbeute, mit 1 % Caroscher Säure 45 %, mit 2 % nur noch 30 % Ausbeute. Daher kommt es auch, dass die Ausbeute um so schlechter wird, je grösser die Flüssigkeitsmenge ist, denn mit dieser ist die in der Zeiteinheit gebildete Menge der Säure proportional. Da nun die Carosche Säure ein kräftigeres Oxydationsmittel ist, als die Persulfatlösung, so kann man sie durch Zusatz reduzierender Substanzen in passender Menge zerstören. Als Zerstörungsmittel sind geeignet: Na_2SO_3, $NaHSO_3$, HCl und KCl. Die beiden letzten sind am besten, da Chlorion, ähnlich wie das Fluorion, das Anodenpotential erhöht und die Oxydation begünstigt. Die Stoffe verschwinden aber bei der Elektrolyse und müssen in dem Maasse zugesetzt werden, wie die Carosche Säure entsteht. Bei zu

grossem Zusatz würde auch das Persulfat reduziert werden. Beispiel: 25 Liter gesättigter $NaHSO_4$-Lösung wurden unter Zusatz von 125 g 0,5prozentigem $NaClO_4$ mit 25 Amp. bei 15° elektrolysiert. Da die Bildungsgeschwindigkeit der Caroschen Säure unter diesen Umständen 0,3% in 24 Stunden, somit 3 g Na_2SO_5 pro Stunde beträgt, so wurden dem Elektrolyten stündlich 4 ccm 40prozentige HCl zugesetzt.

Fig. 261.

Fig. 262.

Die Stromausbeute an $Na_2S_2O_8$ betrug zu Beginn der Elektrolyse 68%, nach achttägiger ununterbrochener Elektrolyse 63%. Das geschilderte Verfahren kann natürlich auch bei der Darstellung aller anderen Persulfate sinngemässe Anwendung finden.

H. D.

E. F. Price, G. E. Cox und J. G. Marshall. D. R.-P. Nr. 175128, Kl. 12h, Gruppe 11. Patentiert vom 22. 3. 05 ab, ausgegeben am 8. 8. 06. **Elektrode für elektrische Oefen (Carbidofen).** Die Vorrichtung soll das Heisswerden der Elektrodenhalter vermeiden. Die Elektrode besteht aus mehreren Stäben, deren jeder für sich in eine wassergekühlte Haltevorrichtung eingeschraubt ist. Fig. 261 zeigt einen senkrechten Schnitt durch den oberen Teil des Carbidofens (Schnitt I-I von Fig. 262), Fig. 262 ist ein Horizontalschnitt durch II-II der Fig. 261. Der Elektrodenhalter ist ein allseitig geschlossenes

Fig. 263.

Fig. 264.

Fig. 265.

Gehäuse *1* mit dem Ansatz *2* für die Stromzuführung; die Gehäusekammer *3* trägt die Zu- und Abflussrohre *4* und *5* für das Kühlwasser. In der Art, wie Fig. 263 zeigt, die einen Längsschnitt durch ein solches Gehäuse mit Elektroden darstellt, hat das Gehäuse einige mit Gewinde versehene Bohrungen 7, in die der eigentliche Halter für die Elektroden eingeschraubt ist. Man sieht, dass die Elektroden mit ihrem oberen Ende noch in das Kühlwasser hineinragen. Sie sind entweder mit einer Eisenhülse *14*

umgeben oder in feuerfestes Material eingebettet (*12*), das von einem Eisengewebe *13* gehalten wird. Die letztere Anordnung zeigt Fig. 264 und den Querschnitt davon in der Linie V-V Fig. 265. H. D.

W. Taylor Gibbs. D. R.-P. Nr. 173902, Kl. 12m, Gruppe 7. Patentiert vom 1. 11. 04 ab, ausgegeben am 26. 7. 06. Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten vom 30. 10. 03. Verfahren zur nassen **Aufschliessung** von schwer aufschliessbaren **Silikaten.** Kieselflusssäure allein schliesst gewisse Silikate nicht auf, wohl aber ein Gemisch von Mineralsäure, z. B. H_2SO_4 mit 2 bis 4% Kieselflusssäure. Die letztere wird dabei nicht verbraucht, woraus der Erfinder den Schluss zieht, dass es sich um eine katalytische Wirkung derselben handelt. H. D.

Siegmund Heller und C. Baumgartel. D. R.-P. Nr. 173963, Kl. 48a, Gruppe 2. Patentiert vom 25. 10. 04 ab, ausgegeben am 26. 7. 06. Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher keramischer Geschirre, namentlich Kochgeschirre, durch Einbrennen eines mit einem Flussmittel gemischten Leitmittels und Verstärken im galvanischen Bade (**Metallverzierungen**). Auf das unglasierte Geschirr wird das Leitungsmittel, fein zerkleinerter Emailgoldtombak (3 Teile *Cu*, 2 Teile Messing, $^1/_8$ Teil *Au*) mit einer Mischung von Email und calciniertem Borax verschmolzen. Der Tombak, der bis 1200° feuerfest ist, wird hergestellt, indem das geschmolzene Gold mit den beiden anderen gepulverten Metallen versetzt wird; 2 Teile Email werden mit 1 Teil calciniertem Borax und 1 Teil zerkleinertem Emailtombak gemischt, auf den Gegenstand aufgebracht und bei 800° eingebrannt. Durch Schleifen des Ueberzuges kommt die metallische Fläche zum Vorschein und wird in gewöhnlicher Weise galvanisch verstärkt. Der Metallüberzug soll sehr fest haften. H. D.

H. Schweikert. D. R.-P. Nr. 173773, Kl. 12n, Gruppe 2. Patentiert vom 8. 7. 04 ab, ausgegeben am 26. 7. 06. Verfahren zur Herstellung einer zur **Reinigung von Wasser** im Grossbetriebe geeigneten Lösung von **Eisenhydroxyd** ohne Dialyse. $FeCl_3$-Lösung, frei von H_2SO_4, wird allmählich mit einer in kleineren Mengen zugefügten, gleichfalls H_2SO_4-freien Sodalösung in der Weise versetzt, dass man den entstehenden Niederschlag sich immer erst wieder auflösen lässt, und zwar so lange, bis die Lösung sich mit Rhodansalzen nicht mehr blutrot färbt, aber im durchfallenden Lichte noch klar erscheint. Alsdann fügt man der Lösung noch so viel einer Lösung von $NaHCO_3$ oder einer stark verdünnten Sodalösung hinzu, dass das Eisen sich als chlorhaltiges Eisenhydroxyd abscheidet, die Flüssigkeit aber noch schwach sauer bleibt. Hierauf lässt man den Niederschlag abtropfen, wäscht mit Wasser in nicht zu reichlicher Menge nach und befreit möglichst von der Flüssigkeit durch Absaugen. Endlich wird der noch feuchte, gelatinöse Niederschlag in der nötigen Menge Wasser, erforderlichenfalls unter Zusatz einer ganz geringen Menge Eisenchlorid, aufgelöst und bildet eine kolloïdale Lösung. H. D.

Ettore Crudo. D. R.-P. Nr. 173901, Kl. 12l, Gruppe 13. Patentiert vom 18. 12. 04, ausgegeben am 26. 7. 06. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch Umsetzung von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat (**Alkalihydroxyd**). Eine mit H_2SO_4 versetzte konzentrierte Alkalibisulfatlösung wird auf Dicalciumphosphat behufs Bildung einer Lösung von Monoalkaliphosphat und freier Phosphorsäure zur Einwirkung gebracht, die Lösung wird zunächst zur Abstumpfung der freien Phosphorsäure mit gefälltem Tricalciumphosphat, sodann mit so viel Aetzkalk behandelt; dass das Monoalkaliphosphat in Dialkaliphosphat unter Abscheidung von wieder in das Verfahren einzuführendem Dicalciumphosphat übergeführt wird, worauf aus der erhaltenen Lösung des Dialkaliphosphats durch weiteres Behandeln mit Kalk unter Abscheidung von bei dem Verfahren von neuem zu verwendenden Tricalciumphosphat das Aetzalkali gewonnen wird. H. D.

AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

Sh. Cowper-Coles. Electrodeposition (**Galvanoplastik**). Nr. 4668 (6. 3. 05). Herstellung von Druckgalvanos. Der Elektrolyt wird durch die Oeffnungen *l* in ein sich drehendes Rahmenwerk *f g* gepumpt und infolge der Centrifugalkraft durch die Perforationen *j* in den Anodenplatten *i*, die die Seitenwände des rotierenden Rahmenwerkes bilden, gegen die Kathoden *c* geschleudert. Diese bestehen aus Trögen mit Wachs oder ähnlichem ausgefüllt, welche die Abdrücke der gewünschten Elektrotypieen enthalten. Sie sind in einem Rahmen *b* rund um die Zelle befestigt, und durch *d* mit einem äusseren Stromzuführungsring verbunden. Statt der perforierten Anoden können Anoden benutzt werden, die schräg gestellt sind, und Raum zwischen sich zur Zirkulation der Lösung lassen (siehe Fig. 266).

Fig. 266.

E. A. Ashcroft. **Elektrolyse im Schmelzfluss.** Nr. 5648 (17. 3. 05). Gemäss der Patentschrift Nr. 12083 (1903) wird die Bewegung des Elektrolyten mittels eines magnetischen Feldes bewirkt. Bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Elektrolyten *Q* (Fig. 267), der über der geschmolzenen Elektrode *R* sich befindet, steht die Pfanne *E* in einem anderen Behälter *A B* aus Magnetstahl mit dem Polvorsprung *D*. Ein

Fig. 267.

Kupferstreifen - Solenoïd C, in Zement eingebettet und mit einem Ende E' an die Pfanne E angeschlossen, dient als Stromzuleiter und gleichzeitig als Erreger des magnetischen Feldes. Die axial verlaufenden Kraftlinien des magnetischen Feldes schneiden die radial oder fächerförmig verlaufenden Stromlinien zwischen den Elektroden N und R, wodurch der Elektrolyt in lebhafte wirbelnde Bewegung versetzt wird. Die aus feuerfestem Material bestehende Bekleidung der Zelle AB, mit $GHJK$ bezeichnet, lässt einen Raum F für Gasfeuerung, Ofengase u. s. w., und zwischen dem Polstück D und dem Pfannenteil E^2 ist ein Luftraum. Eine durch den Einsatz M in zwei Teile, einen äusseren und einen inneren, geteilte Röhre L führt nach aussen; M dient für Zirkulationszwecke.

Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Materiel d'Usines à Gaz [vertreten durch Spooner] **(Pyrometer).** Nr. 5668 (17. 3. 05). Ein liegender cylindrischer Behälter hat an seiner einen Seite eine kreisrunde Oeffnung, die durch verstellbare Segmente bis zu einem, an einer Kreisteilung ablesbaren Grade geöffnet werden kann. Der Oeffnung gegenüber steht ein parabolischer Spiegel (verstellbar), in dessen Brennpunkt ein Strahlenempfänger mit Thermoelement sich befindet (ein ähnlicher Apparat ist bereits in der Patentschrift Nr. 8382 [1904] beschrieben).

Parker. **Elektrischer Ofen.** Nr. 5721 (18. 3. 05). Ein Tiegel *1* wird durch den Widerstand *3 — 4* von *Fe*,

Fig. 268.

C oder dergl. erhitzt. Letzterer ist eingebettet in eine Masse *2* oder auf dem Tiegel selbst montiert. Die Masse *2* ist aus MgO, Bauxit, feuerfestem Ton oder dergl. und hat eine spiralförmig verlaufende Rille zur Aufnahme des Widerstandes. *5 — 7 — 9* bildet die Zuleitung zum Widerstand. Das Uebrige ergibt sich aus Fig. 268.

J. B. und A. Candau. **Elektrolyse, Lithopon, Alkali.** Nr. 5882 (20. 3. 05). BaS wird durch Laugen von geröstetem $BaSO_4$ gewonnen. Na_2SO_4 wird mit Diaphragma und Zn-Elektroden elektrolysiert, so dass $ZnSO_4$ und $NaOH$ entsteht. Die $ZnSO_4$-Lösung wird mit der BaS-Lösung gemischt, so dass Lithopon nach der Gleichung:

$$ZnSO_4 + BaS = ZnS\,BaSO_4$$

ausfällt. Wenn $NaCl$ statt des Na_2SO_4 elektrolysiert wird, so wird das anodische $ZnCl_2$ mit Na_2SO_4 und BaS in Lösung gemischt, wobei Lithopon ausfällt, und $NaCl$ regeneriert wird. Das kathodische $NaOH$ wird gewonnen.

E. F. Price, G. E. Cox und J. G. Marshall. Elektrischer Ofen **(Carbid).** Nr. 5984 (21. 3. 05). Identisch mit D. R.-P. Nr. 175128, Z. f. Elektroch. **12**, 705.

T. S. Anderson. **Elektrischer Ofen.** Nr. 6001 (22. 3. 05). In einem elektrischen Ofen zum Schmelzen von Eisen und anderen Erzen sind Elektromagnete angebracht, um den elektrischen Lichtbogen zu beeinflussen. Die Elektroden J_1 und J_2 (beide positiv) sind vertikal verstellbar durch den Deckel J hindurch, und stehen über den feststehenden Elektromagneten K_1 und K_2. Der Strom geht senkrecht durch das Erz und Metall zu dem Boden des Ofens. Die Elektroden sind mit Wasserkühlung N versehen. Eisen-

Fig. 269.

sand oder anderes Material wird in den Trichter F gefüllt, der mit schrägen Röhren G' und mit Regulierschieber H' versehen ist; letztere führen zum Schmelzraum A'. Das Metall sammelt sich im Behälter B und wird bei D abgestochen. Ueber D steht noch eine Hilfselektrode L (Fig. 269).

H. Gilardoni. Elektrodeposition. Nr. 6163 (23. 3. 05). Die Patentschrift beschreibt die Vorarbeiten (Herstellung der Formen) für einen honigwabenförmigen Heizer, der durch elektrolytische Vermetallisierung der Formen hergestellt wird.

C. O. Bastian und G. Calvart. **Coulometer und Katalyse.** Nr. 6448 (27. 3. 05). Die Wiedervereinigung des in Elektrizitätszählern entwickelten H_2 und O_2 geschieht durch katalytische Stoffe, z. B. Pt oder Pd oder Mischungen oder dem Schwamm beider. Die Metalle werden elektrolytisch aus ihrem Chlorid gewonnen und mit Glaswolle gemengt oder auf einer Platte von geeigneter Form niedergeschlagen (siehe folgendes Referat).

C. O. Bastian und G. Calvert. **Coulometer.** Nr. 6453 (27. 3. 05). Die Gase, welche in Coulometern nach den Patenten Nr. 13594 (1897) und 6510 (1903) entwickelt werden, werden wie im Patent Nr. 6448 (voriges Referat) katalytisch vereinigt, gemessen, und das Wasser geht automatisch wieder in die Zersetzungszelle zurück. Der Apparat kann eine Vorrichtung zur Vorherbezahlung haben (d. h. als Automat eingerichtet sein). In Fig. 270 bedeutet der Becher A mit dem Ring D die eine, ein isolierbarer zweiter Ring B die andere Elektrode. B geht um D herum. Die Gase gehen durch Röhre L in den Sammelkessel, der

das Wasserstandsglas *I* mit Skala trägt. *J* ist ein Hahn mit gewogenem Heber *K*. Die katalytische Substanz (Platinschwarz oder dergl.) mit Glaswolle

Fig. 270.

befindet sich in einer porösen Zelle *M*, getragen von dem Deckel *O*. *L* ist eine Oeffnung zum eventuellen Zurücklaufen des Wassers in die Elektrolysierzelle (wahrscheinlich, wenn es zu hoch steigt). In der Fig. 271 ist eine Heberanordnung *W* angebracht, die das Wasser automatisch in die Elektrolysierzelle zurückführt, wenn es eine bestimmte Höhe überschreitet; die Anzahl der automatischen Entleerungen misst das Zählwerk *L*. Uebertragen wird die Arbeit der Entleerung auf das Zählwerk durch das Gefäss *I*,

Fig. 271.

welches bei *J* ein Gegengewicht hat und an der Achse *G* befestigt ist. *M* ist ein Anschlag, dass *I* nicht zu weit heruntersinkt, und *I* hat unten ein kleines Loch, durch das das Wasser allmählich wieder ausfliesst. H. D.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

Bomsel. **Ozonisator.** Pat. 354331 (16. 5., 24. 7., 4. 10. 05). Zwischen den Elektroden zirkuliert eine dielektrische Flüssigkeit, z. B. Oel, welches auf diese Weise gereinigt wird und die Eigenschaft annimmt, schnell zu trocknen.

Bernard. Industrielle Trennung von **Nickel und Kobalt.** Pat. 354941 (5. 6., 11. 8., 18. 10. 05). Die Metalle werden nacheinander mit neutralem Hypochlorit gefällt: *Co* fällt zuerst, *Ni* erst nach mehreren Stunden. Das *Co* fällt vollständig aus, wenn man der Flüssigkeit ein unlösliches Karbonat zufügt; das *Ni* scheidet sich nicht ab.

Granier[1]). Apparat zur **Elektrolyse von Alkalichloriden.** Pat. 353304 (18. 5., 26. 6., 8. 9. 05); Anmeldung in Deutschland vom 19. 3. 04. Der Erfinder beschreibt die merkwürdige Erscheinung, dass bei der Elektrolyse mit Diaphragma *NaOH* an der Kathode, Cl_2 an der Anode entsteht.

Csangi und Barczay[1]). Vervollkommnung von **Primärzellen.** Nr. 319657 (16. 1., 23. 4. und 16 6. 04). Ein Verfahren zur Darstellung von Zinkelektroden für Primärzellen, dadurch charakterisiert, dass die Elektrode mit CH_3COOH, *HgO*, *KCN*, Alkohol auf elektrolytischem oder chemischem Wege amalgamiert wird und dass die Diaphragmen von der *Hg*-Lösung durchtränkt sind. Die die Zinkelektroden umspülende Lösung besteht aus 100 g $Hg(CH_3COO)_2$, 120 g $Hg(CN)_2$, 120 g *KCN*, 50 g H_2SO_4 in 1 kg Essigsäurelösung von 48° Bé. und 1 kg Alkohol von 30%. Die positive Kohlenelektrode taucht in eine Essigsäure von 30 bis 35° Bé. (wohl gleichzeitig zur Gewinnung von freiem *CN*).

Gebr. Siemens. Verfahren zur Darstellung von **Stickstoffoxyd.** Nr. 339730 (20. 1., 25. 4., 17. 6. 04). Mischung von N_2 und O_2 wird durch einen Lichtbogen geschickt, dessen Elektroden metallische Verbindungen enthalten, z. B. Fluoride, Borate, Alkalisilikat, Magnesiumsilikat u. s. w. Eine solche Kohlenelektrode mit 10 bis 30% Flussspat ist besonders wirkungsvoll.

Pescatore[1]). Vervollkommnung von **Akkumulatoren** oder Zellen. Nr. 339873 (25. 1., 28. 4. und 21. 6. 04). Die Akkumulatorplatten bestehen aus zwei Bleigittern, zwischen denen sich die aktive Masse befindet, die von einer inaktiven pulverförmigen Masse durchsetzt ist. Die beiden Gitter sind fest miteinander verbunden, so dass jedes Ausdehnen und Schwellen der aktiven Masse unmöglich wird.

Delprat. Verfahren zur Extraktion von **Zinksulfid** und anderen Sulfiden. Nr. 339920 (26. 1., 29. 4. und 22. 6. 04). Die Sulfide des *Zn*, *Ag* und *Pb* werden mit einer gesättigten *NaCl*-Lösung mit 2% H_2SO_4 behandelt[1]).

1) Aus Moniteur scientifique. Eine grosse Anzahl der vorliegenden Patente verdankt seine Existenz dem günstigen Umstand, dass das französische Amt weder auf Neuheit, noch auch auf Ausführbarkeit prüft; Ref. verzichtet auf eine Kritik der ihm oft merkwürdig erscheinenden Patente, weil ihm nur die Auszüge zur Verfügung stehen. H. D.

1) Vergl. nebenstehende Fussnote.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Reinigung von arsenhaltigen Gasen. Nr. 338817 (28. 11. 03, 25. 5. und 4. 8. 04). Die arsenhaltigen schwefligen Gase werden durch zerkleinerten Ton geschickt oder durch andere Körper, die nicht katalytisch wirken, oder sie werden bei einer Temperatur unterhalb Rotglut durch Metalloxyde, wie CuO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2 u. s. w., getrieben.

Chemische Fabrik Gladbach, G. m. b. H. Verfahren zur Darstellung von **Salpetersäure** aus atmosphärischer Luft. Nr. 341109 (10. 3., 1. 6. und 30. 7. 04). Erhitzung über 1200° und schnelle Abkühlung.

Gebr. Siemens. Verfahren zur Darstellung von porösem **Baryumoxyd.** Nr. 341200 (12. 3., 2. 6. und 1. 8. 04). Eine Mischung von Baryumkarbonat und Nitrat wird unter Zusatz von so viel Kohle erwärmt, dass der Gleichung:

$$BaCO_3 + Ba(NO_3)_2 + 2C = 2BaO + 2NO_2 + 3CO$$

genügt ist.

Gibbs. Verfahren zur Darstellung von **Bichromat** und **Chloraten.** Nr. 341223 (12 3., 3. 6. und 2. 8. 04). Das Verfahren besteht darin, dass man Chlor in einer Chromatlösung elektrolytisch entstehen lässt; Anoden sind Platin und Kathoden ein durch Alkali unangreifbares Metall. Die Reaktionsgleichung soll sein:

$$6Na_2CrO_4 + 6Cl = 3Na_2Cr_2O_7 + 5NaCl + NaClO_3.$$

Candau. Verfahren zur Darstellung von **Lithopon** durch Elektrolyse von Na_2SO_4 oder $NaCl$ und Darstellung von konzentrierter **Natronlauge.** Nr. 341827 (5. 4., 21. 6. und 20. 8. 04). Das Verfahren besteht darin, dass man Na_2SO_4 mit Zn-Anode und einer für Alkali unangreifbaren Kathode elektrolysiert. Man erhält $ZnSO_4$, welches durch BaS gefällt wird[1]).

Girard. Fabrikation von **Natronlauge.** Nr. 338901 (1. 7. 03, 1. 7. und 2. 9. 04). Na_2SO_4 wird durch BaO zersetzt oder das Sulfat reduziert und durch Elektrolyse das Sulfid in Hydrat umgewandelt, oder durch Kohle in Carbid und Oxyd.

Höchster Farbwerke. Verfahren zur **Reduktion organischer Stoffe** durch Titanverbindungen im elektrolytischen Bade. Nr. 338934 (20. 7. 03, 20. 7 und 21. 9. 04). In einem Gefäss, das mit Blei ausgeschlagen ist und als Anode dient, wird verdünnte H_2SO_4, der etwa 2% Titansulfat zugesetzt ist, elektrolysiert; die Anode ist irgend ein unangreifbares Material. Man schliesst den Strom und führt z. B. eine konzentrierte Lösung von Natriumorthonitroparacresolsulfonat ein und elektrolysiert bei mittlerer Temperatur unter kräftiger Rührung.

Firma Niedenführ. Verfahren zur ökonomischen Darstellung von **Schwefelsäure** von grosser Reinheit nach dem Bleikammerprozess. Nr. 343156 (14. 5., 28. 7 und 27. 9. 04). Die vorher abgekühlten SO_2-haltigen Gase werden mechanisch und physikalisch gereinigt und dann durch eine Druckvorrichtung, die vor den Kammern liegt, mit einer mässigen Geschwindigkeit in die Denitrierungsvorrichtung und in die Bleikammern gepresst.

Barbies[1]). Fabrikation von **Zinkoxyd.** Nr. 338977 (12. 8. 03, 12. 8., 18. 11. 04). Das Verfahren besteht in einer Elektrolyse einer kathodisch Alkalien liefernden Lösung mit Zinkanode und Kohlenkathode.

Société Electrométallurgique. Verfahren zur Darstellung von **Aluminiumoxyd** auf elektrometallurgischem Wege. Nr. 344549 (4. 7., 7. 9. und 7. 11. 04). Das Verfahren besteht darin, dass man als Zuschlag bei der Darstellung von Ferrochrom möglichst siliciumfreien Bauxit benutzt. Man fügt der Mischung von Bauxit und Chromerz eine genügende Menge Kohle zu, um nicht allein den Sauerstoff des Chromerzes, sondern auch den an Si und Fe gebundenen Sauerstoff zu binden. Man verwendet einen Strom von 60 bis 70 Volt (?). Wenn das Ferrochrom etwas Aluminium enthält, so schadet das nichts, weil es für die Verwendung im Martin- oder Bessemer-Ofen bestimmt ist, doch darf der Al-Gehalt 2% nicht überschreiten. Will man aber den Al-Gehalt ganz vermeiden, so muss man mit Wechselstrom arbeiten. Silicium befindet sich ebenfalls im Ferrochrom, aber das schadet auch nichts für die Verwendung im Martin- oder Bessemer-Ofen. Man erhitzt so lange, bis die Schlacke fast nur noch aus Tonerde besteht. Ferrochrom und Schlacke werden getrennt, letztere enthält 98 bis 99% reines Al_2O_3, ein wenig durch etwa $^1/_{10}$% Chrom violett gefärbt.

1) Vergl. Fussnote S. 708.

La Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue. Vervollkommnung in der Fabrikation von **Aluminiumoxyd.** Nr. 339049 (18. 7. 03, 19. 7. und 20. 10. 04). Die Lösung von Natriumaluminat, die aus der Einwirkung von NOH auf Aluminiumerz, speziell Bauxit, entsteht, wird unter Druck erhitzt. Das SiO_2 setzt sich ab, und zwar ist die Trennung um so vollkommener, je höher die Temperatur und der Druck ist. Man setzt während $2^1/_2$ bis 3 Stunden die Aluminatlösung einem Druck von 6 kg aus bei einer Temperatur, die diesem Druck angepasst ist, und erhält ein fast siliciumfreies Al_2O_3.

Woltereck. Verfahren zur Darstellung von **Ammoniak.** Nr. 345399 (6. 8., 13. 10. und 29. 11. 04). Ein Strom von Luft und Wasserdampf wird über Torf geleitet, der nicht über 500°, am besten auf 400° erhitzt wird.

Barbois. Verfahren zur Darstellung von **Zinkhydrocarbonat** und seine Anwendung. Nr. 339151 (7. 11. 03, 7. 11. und 8. 12. 04). In einer Elektrolysierzelle sind zwei Reihen von Elektroden angeordnet, abwechselnd Anoden und Kathoden. Die Anoden bestehen aus Zink, die Kathoden aus Kohle. Die Flüssigkeit ist Wasser, welches natürlich oder künstlich mit $CaCO_3$ versetzt ist. Das Bad wird auf einer Temperatur von 40° gehalten und das Wasser kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit erneuert.

Cassel. Methode zur Darstellung von **Ammoniak** und **Alkalihydroxyd** durch Elektrolyse. Nr. 346066 (3. 9., 11. 11. und 31. 12. 04). Die Gase, welche bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Mischungen von N_2 und O_2 oder auf Luft erhalten werden, werden in eine Alkalihydroxydlösung geleitet, das Nitrit oder Nitrat oder die Mischung derselben wird mit unlöslichen Elektroden elektrolysiert; dadurch werden sie in Ammoniak übergeführt, welcher gasförmig entweicht und gesammelt wird. Das zurückbleibende Alkalihydroxyd wird zur Absorption weiterer nitroser Gase verwendet.

Corbin. Vervollkommnung in der elektrolytischen Darstellung von **Chloraten** und **Perchloraten.** Nr. 339251 (21. 12. 03, 31. 12. 04 und 7. 2. 05). Das Verfahren besteht in der Elektrolyse neutraler Chloride, welchen kleine Mengen Harz und HCl zugesetzt sind.

Meurer. Verfahren zur Darstellung von **Metallsulfaten** und anderen Salzen aus Metallsulfiden und sulfidischen Mineralien, welche Eisen enthalten. Nr. 347970 (16. 11. 04, 24 1. und 28. 3. 05). Die Sulfide werden mit Luftüberschuss erhitzt; die sulfidischen Mineralien oder sulfidischen Matten werden zerkleinert und gesiebt und

mit 10 bis 15 prozentigem Alkali- oder Erdalkalisulfid oder -polysulfid gemischt. Nach dem Erhitzen lässt man die Masse sich setzen. Man zieht die Alkali- oder Erdalkalisalze mit Wasser aus, pulverisiert das andere, überlässt die Masse der Selbstoxydation in einer erwärmten Kammer und zieht dann die Metallsulfate mit Wasser aus.

Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, G. m. b. H. Verfahren zur Darstellung von **Salpetersäure** und dessen Verbindungen auf elektrischem Wege. Nr. 348189 (22. 11. 04, 30. 1. und 4. 4. 05). Behandlung der Luft mit elektrischen Entladungen mit weniger als 200 Watt.

Doin. Verfahren zur Verbesserung von Wein und Spirituosen und zur **Sterilisierung** von Flüssigkeiten. Nr. 341671 (26. 3., 15. 6. und 17. 8. 05). Sauerstoff wird in die Flüssigkeiten eingeführt und sie werden dann dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt. (?)

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 23. August 1906:

21 f. S. 22135. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühlampen mit Glühfäden aus Metallen, insbesondere aus Tantalmetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 10. 1. 06.

Vom 27. August 1906:

12 i. W. 23522. Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 2. 3. 05.

12 p. L. 18281. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen; Zus. z. Pat. 166447. L. Lilienfeld, Wien. 13. 6. 03.

12 q. C. 13536. Verfahren zur Darstellung der 1,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H.. Frankfurt a. M. 6. 4. 05.

Vom 30. August 1906:

12h. A. 13026. Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme; Zus. z. Pat. 170585. Aktieselskabet Det Norske Kvälstofkompagni, Christiania. 31. 3. 06.

12i. W. 24016. Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 17. 6. 05.

21 b. E. 9759. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten aus abwechselnd glatten und gewellten Bleistreifen. Ch. P. Elieson, Paris. 22. 1. 04.

21 f. L. 21513. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen. J. Lux, Wien. 11. 9. 05.

Vom 3. September 1906:

12h. B. 38465. Apparat zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Lichtbogen, welcher zwischen einer rotierenden Elektrode und rings um diese angeordneten feststehenden Elektroden erzeugt wird. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10. 11. 04.

12k. W. 24626. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 21. 10. 05.

12o. D. 14175. Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure. Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. 5. 12. 03.

12o. F. 20697. Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolalkali. F. Fritzsche & Co., Hamburg. 26. 9. 05.

12q. C. 13578. Verfahren zur Darstellung von Azetylentriphenyltriamin. G. Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 22. 4. 05.

17g. A. 12631. Vorrichtung zur Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen. L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Paris. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 30 3. 05 anerkannt.)

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 27. August 1906:

12 p. C. 13844. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-4-dialkyl-3,5-diketo- und -5-imino-3-ketopyrazolidinen. 10. 5. 06.

Vom 30. August 1906:

12p. F. 19997. Verfahren zur Darstellung einer *o*-Oxychinolinsulfosäure. 8. 3. 06.

12q. M. 28239. Verfahren zur Einführung von Aminogruppen in Di- und Polynitroverbindungen der Benzolreihe. 25. 5. 06.

21h. E. 10722. Elektrischer Ofen für kontinuierliche Metallgewinnung.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Vom 3. September 1906:

48a. L. 21617. Verfahren zur Herstellung galvanischer Zink- oder zinkhaltiger Niederschläge auf Drähten, Bändern, Blechen, Röhren und anderen Metallgegenständen unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. 8. 1. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 27. August 1906:

1 b. 175644. Magnetischer Erzscheider, bei welchem eine unmagnetische Trommel sich um feststehende Magnete dreht und das Gut um letztere herumführt. Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk b. Köln. 8. 4. 04.

12 e. 175579. Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen. V. Defays, Brüssel, und J. Schaefer, Höchst a. M. 26. 3. 05.

12 e. 175665. Vorrichtung zum Waschen und Reinigen von Gasen. G. M. Capell, Passenham, Grossbrit. 29. 8. 05.

12 g. 175582. Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen. S. Kapff, Aachen. 10. 2. 05.

12k. 175480. Verfahren zur Ueberführung des bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches in Ammoniak. G. E. Cassel, Stockholm. 2. 9. 04.

12k. 175583. Verfahren zur Darstellung von cyansauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Eisensauerstoffverbindung. W. Siepermann, Freiburg i. B. 3. 8. 05.

12k. 175584. Verfahren zur Darstellung von cyansauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Metallsauerstoffverbindung; Zus. z. Pat. 175583. W. Siepermann, Freiburg i. B. 17. 12. 05.

12o. 175585. Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 23. 4. 04.

12o. 175586. Verfahren zur Darstellung des ω-Chloracetanilids und seiner Homologen. A. von Janson, Schloss Gerdauen, Ostpreussen. 5. 4. 05.

12o. 175587. Verfahren zur Darstellung von $\triangle$4-Cyklogeraniumsäure (1, 3, 3-Trimethylcyklohexen (4)-carbonsäure (2). G. Merling, Frankfurt a. M. 25. 5. 05.

12o. 175662. Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid. Chemische Fabrik Uerdingen, Lienau & Co., und W. Naschold, Uerdingen a. Rh. 19. 3. 02.

12p. 175588. Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diiminopyrimidinen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19. 3. 04.

12p. 175589. Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diiminopyrimidinen; Zus. z. Pat. 175588. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6. 7. 04.

12p. 175592. Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. O. Wolfes, Darmstadt. 11. 2. 05.

12q. 175593. Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazooxydnaphtalinsulfosäuren. Kalle & Co., Akt-Ges., Biebrich a. Rh. 18. 10. 04.

12q. 175663. Verfahren zur Herstellung von Halogenderivaten der β-Oxyanthrachinone. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 10. 12. 01.

40a. 175488. Vorrichtung zum Abstechen von Zink aus den Vorlagen direkt in Formen. O. Unger, Eichenau b. Rosdzin-Schoppinitz. 11. 6. 05.

40a. 175657. Verfahren zum Brikettieren von Metallabfällen und Erzen. L. Weiss, Budapest. 28. 2. 04.

40a. 175692. Verbindung zwischen Vorlage und Staubfänger (Allonge) eines Zinkreduktionsofens, welche in jeder Lage dicht schliesst, aber bequem wieder zu lösen ist. R. Kessler, Stolberg, Rheinl. 1. 8. 05.

Vom 3. September 1906:

1b. 175765. Vorrichtung zur magnetischen Scheidung, bei der eine Trommel zwischen Magnetpolen um einen feststehenden Eisenkern rotiert. Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. 18. 3. 04.

12e. 175793. Gefäss zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten. G. Lüttgen, Berlin-Halensee. 25. 6. 04.

12h. 176036. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen und Dämpfen oder von Mischungen aus beiden mit elektrischen Entladungen zwischen rotierenden Elektroden. F. de Mare, Brüssel. 23. 9. 04.

12i. 176090. Luftozonisierungsapparat; Zus. z. Pat. 162911. H. J. W. de Frise, Paris. 10. 8. 04.

12k. 176080. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. O. Schmidt, Bonn a. Rh. 1. 6. 05.

12o. 176018. Verfahren zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten; Zus. z. Pat. 171939. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29. 6. 04.

12o. 176019. Verfahren zur Darstellung von Benzanthronen; Zus. z. Pat. 171939. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21. 8. 04.

12o. 176046. Verfahren zur Darstellung von *p*-Nitroso-*p*-acetylaminodiphenylamin und dessen *o*-Sulfosäure. L. Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 15. 11. 04.

12o. 176063. Verfahren zur Herstellung von trockenen Präparaten für Chloroformerzeugung. O. Liebreich, Berlin. 29. 5. 04.

12p. 175794. Verfahren zur Darstellung fester, wasserlöslicher Silbersalze in kolloïdaler Form enthaltender Präparate. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 4. 11. 03.

12p. 175795. Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins; Zus. z. Pat. 158591. E. Merck, Darmstadt. 6. 7. 04.

12p. 175796. Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther; Zus. z. Pat. 166362. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 20. 7. 04.

12q. 175797. Verfahren zur Darstellung von Phenylglyzin und Homologen desselben. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23. 8. 05.

18b. 175815. Elektrischer Ofen zur Erzeugung von Stahl oder zur Herstellung von Metall-Legierungen in dem die Erhitzung des Metallbades durch dessen Leitungswiderstand beim Durchgang des Stromes bewirkt wird. G. Gin, Paris. Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 3. 8. 04 anerkannt.)

21b. 176064. Verfahren zur Verringerung des inneren Widerstandes der positiven Polektrode elektrischer Sammler, die aus in eine nicht leitende Hülle lose eingefüllten Massekörnern gebildet wird. Fabre und Schmitt, Paris, 8. 4. 04.

21c. 176001. Verfahren zur Herstellung von geformten festen Körpern aus Siliciumkarbid. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 4. 1. 05.

32a. 175867. Verfahren zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz. J. Bredel, Höchst a. M. 1. 10. 05.

40a. 175833. Verfahren zum Auslaugen von Gold mittels Cyankaliumlösung in einem sich nach unten verjüngenden Auslaugebehälter; Zus. zu Patent 170566. A. H. Rasche, Berlin. 4. 12. 04.

40a. 175884. Verfahren zur Reinigung der nach Patent 97943 hergestellten Lösungen von Blei- oder Silbererzen in Chloridschmelzen. Accumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. 6. 7. 05.

40a. 175885. Verfahren zur Vergrösserung der Ausbeute sowie zur Beschleunigung und Belebung der Reaktion bei der aluminogenetischen Darstellung von kohlenstofffreiem Chrom oder Mangan. Th. Goldschmidt, offene Handelsgesellschaft, Essen, Ruhr. 26. 7. 05.

40c. 175886. Verfahren zur elektrometallurgischen Darstellung kohlenstofffreier Metalle oder Metall-Legierungen durch Einwirkung von Siliciden auf Oxyd oder basisches Silikat des darzustellenden oder der zu legierenden Metalle. G. Gin, Paris. 30. 3. 05.

48a. 175935. Einrichtung zur Erzeugung einer wabenförmigen Form, die sich zur Herstellung von Radiatoren auf elektrolytischem Wege eignet, durch Umgiessen von in eine Grundplatte eingesetzten Stäben mit leichtflüssigem Metall. H. Gilardoni und H. Leriche, Paris. 29. 11. 04.

48a. 175936. Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Eisen unter vorhergehender elektrolytischer Dekapierung mittels konzentrierter Salpeter-Salzsäure oder eines freies Chlor ergebenden Elektrolyten. J. Schiele, St. Josse-ten-Noode b. Brüssel. 16. 5. 05.

48a. 175937. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit galvanisch stark verkupferter oder vermessingter Gegenstände aus Eisen oder Stahl; Zusatz zu Patent 132614. Elektro-Metallurgie G. m. b. H., Berlin. 16. 1. 06.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

In dem auf Seite 545 u. ff. wiedergegebenen Vortrag über „Die Frage der technischen Ueberführung nitroser Gase in Salpetersäure oder salpetersaure Salze" ist ein Fehler enthalten, auf den mich Herr Dr. Quincke freundlichst aufmerksam gemacht hat. Es ist nämlich bei der Berechnung der Verdünnung, welche die Kammergase durch die Zuführung zweiprozentiger nitroser Gase erfahren würden, die achtmalige Tagesfrequenz des Kammerraumes unberücksichtigt geblieben, wodurch sich auch der unrichtige Schluss ergab, dass die Kiesröstgase den Zusatz der nitrosen Luft nicht ohne wesentliche Betriebsstörung vertragen, falls sie nicht mindestens 5 % Stickstoffperoxyd enthielten. Es soll daher auf Seite 546 in der 1. Spalte, 9. Zeile, nach dem Worte „40 cbm" richtig heissen: „Bei achtmaliger Frequenz (320 cbm Röstgase) würde demnach bei direkter Zuleitung der nitrosen zweiprozentigen Luft in die Kammern eine Verdünnung von 32:33 eintreten, welche Kiesröstgase (von normal 7 bis 8 % SO_2) ohne wesentliche Betriebsstörung vertragen, indem die Konzentration auf 6,8 bis 7,8 % SO_2 sinken würde." Der folgende Satz: „Wenn es gelänge" u. s. w. entfällt dann naturgemäss. Bei dieser Gelegenheit sei auch bemerkt, dass auf Seite 545 in der 1. Spalte, 19. Zeile, ein Druckfehler verblieben ist. Es soll natürlich richtig „zweiprozentig" heissen, und nicht „20prozentig".

Wien, 2. September 1906. Professor J. Klaudy.

BÜCHERSCHAU.

Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Privatdozent Dr. W. Herz-Breslau. Aus Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge. Verlag von F. Encke, Stuttgart 1906. Bd. 11, 42 Seiten. Preis 1,20 Mk.

Der Verf. gibt in dem handlichen Umfange des vorliegenden Heftes eine sehr geschickte und lesenswerte Zusammenstellung der wesentlichsten Erscheinungen auf dem Gebiete der Katalyse. Die Darstellung erscheint in allem Wesentlichen einwandsfrei. Bezüglich der katalytischen Wirkung der Lösungsmittel ist vielleicht, um exakt zu sein, hervorzuheben, dass die Langsamkeit von Reaktionen zwischen festen Stoffen vielleicht nur eine scheinbare ist, da sie wohl an den verhältnismässig wenigen Berührungsstellen mit erheblich grösserer Geschwindigkeit verläuft, als es gemäss der Bruttodauer der Reaktionen scheint. Es kommt hier jedenfalls neben dem sicherlich vorhandenen katalytischen Einfluss des Lösungsmittels noch wesentlich die Erleichterung der Diffusion ins Spiel. Auch ist es vielleicht nicht ganz exakt, zu sagen (S. 3), dass ein fester Körper nach der Lösung sein gesamtes Verhalten völlig verändert habe, denn vielfach besitzen die gelösten Stoffe in ihrer Lösung fast genau dieselben physikalischen Konstanten, wie in reiner Form, indem sich die Konstanten der Lösung additiv aus denen des Lösungsmittels und festen Stoffes zusammensetzen.

Durch diese Bemerkungen soll aber lediglich der Ausdruck und nicht die Richtigkeit des Inhalts moniert werden, und man darf mit bester Ueberzeugung diesen Vortrag als einen erfreulichen Zuwachs dieser verdienstlichen Sammlung bezeichnen. R. A.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Regierungsbaumeister F. Grunewald habilitierte sich für Berg- und Hüttenmaschinen. — An Stelle von Prof. Dr. Hagenbach, der nach Basel berufen ist, tritt Privatdozent Dr. W. Seitz als a. o. Professor für Physik.

Bern. Privatdozent Dr. E. Buergi wurde zum Professor für Pharmakologie und medizinische Chemie ernannt.

Danzig. Als Professor für physikalische Chemie wurde der Physiker Privatdozent Dr. E. Bose-Göttingen berufen.

Dresden. Prof. Dr. A. Toepler (Physik) erhielt anlässlich seines 70. Geburtstages Rang und Titel als Geheimer Rat.

Göttingen. Der chemische Schriftsteller B. Martiny in Grosslichterfelde wurde wegen seiner Schriften über Milch und Butter zum Dr. h. c. ernannt.

Nürnberg. Vom 20. bis 22. September findet hier die Hauptversammlung des Vereines zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands statt. Auf der Tagesordnung stehen ausser dem alljährlich wiederkehrenden Bericht über die wirtschaftliche Entwicklung der verschiedenen Zweige der chemischen Industrie namentlich die Vorschläge für die Begründung einer chemischen Reichsanstalt, der Schutz des Erfinderrechtes der Angestellten, das neue schweizerische Patentgesetz, ein Bericht über die Tätigkeit des ständigen Ausschusses für die Regelung der Frage der Fabrikabwässer u. a. Mit der Versammlung fällt diesmal auch die Jubelfeier des bisherigen Vorsitzenden, Kommerzienrats Dr. Holtz, zusammen, der am 2. September sein 70. Lebensjahr vollendete und deshalb aus seinem Amt als Vorsitzender, das er 25 Jahre bekleidet hat, auszuscheiden beabsichtigt.

Wien (Universität). Der emer. o. Professor der Universität Czernowitz, Dr. R. Pribram, wurde als Privatdozent der Chemie an der Wiener Universität zugelassen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 822. Bernouilli, jetzt: Aachen, Theaterplatz 13.
„ 936. Emmerich, jetzt: Berlin NW. 6, Luisenstrasse 21.
„ 1093. Busch, jetzt: Prag II, Ferdinandstrasse 24.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 21. September 1906. Nr. 38. (S. 713—724.)

ÜBER DAS SILBERTITRATIONSVOLTAMETER.

Von Professor *Wl. Kistiakowsky.*

Faradays Gesetz bietet in seiner Anwendung auf die sich lösende metallische Anode die Handhabe zur Bestimmung der Elektrizitätsmenge aus der Menge des gelösten Metalles, falls ausser der Auflösung an der Anode keine chemischen Nebenreaktionen störend einwirken. Diese Bedingung ist erfüllt, wie die unten angeführten Daten zeigen, bei einer Silberanode, die in Nitratlösung taucht. Man kann in diesem Falle durch unmittelbare Titration des in die Lösung übergegangenen Silbers die durchgegangene Elektrizitätsmenge bestimmen; es werden sozusagen direkt die Coulombs titriert. Der zu solchen Messungen konstruierte Apparat[1]) hat den Namen Silbertitrationsvoltameter bekommen. Der seiner Zeit für einen speziellen Zweck konstruierte Apparat hat nur einige Mängel, die auch in der von Ostwald und Luther[2]) abgeänderten Form nicht beseitigt sind. Abgesehen von dem grossen und nicht ganz konstanten Widerstande lag ein Mangel des Silbertitrationsvoltameters darin, dass eine gewisse Geschicklichkeit beim Beschicken des Voltameters nötig war; zwei verschiedene Flüssigkeiten mussten vorsichtig übereinander geschichtet werden. Der erwähnte Mangel ist in einem neu konstruierten Voltameter beseitigt; zugleich wird ein konstanter und verhältnismässig geringer innerer Widerstand erreicht.

Das neue Silbertitrationsvoltameter kann in allen Fällen empfohlen werden, wo eine grosse Anzahl Bestimmungen kurz andauernder Ströme (höchstens eine Stunde) geschehen soll; die Stromstärke darf dabei 0,2 Amp. nicht überschreiten. Das Titrationsvoltameter kann natürlich nicht das Silbergewichtsvoltameter bei Präzisionsmessungen ersetzen[3]); wie jedoch die unten angeführten Belegzahlen zeigen, steht das neue Voltameter in der Genauigkeit der Mehrzahl der Elektrizitätszähler, selbst einigen Gewichtsvoltametern nicht nach. Seine Vorzüge gegenüber letzteren liegen in der ausserordentlichen Einfachheit und Schnelligkeit der einzelnen Bestimmungen. Es muss noch ein Umstand erwähnt werden; da der Titer des zur Silberbestimmung angewandten Rhodankaliums nach metallischem Silber gestellt wird, so liegt den mit dem Silbertitrationsvoltameter ausgeführten Versuchen direkt das Coulombäquivalent des Silbers, sozusagen die „Normalzahl" zu Grunde.

Das neu konstruierte Silbertitrationsvoltameter (Fig. 272, *A*) besteht aus einem Gefäss von 18 bis 22 cm Länge, das nach unten verengt ist. Oben hat es eine lichte Weite von 3,5 cm, unten 1 cm. Ueber das untere Ende wird ein Kautschukschlauch gezogen, der eine besonders konstruierte Elektrode[1]) (Fig. 272, *B*) enthält; letztere vertritt, ähnlich wie bei dem englischen Bürettenverschluss, die Stelle des Quetschhahnes. In das Voltameter kommt eine zehnprozentige Lösung von Kaliumnitrat. Die obere Oeffnung des Voltameters ist mit einem breiten Kautschukring *r* geschlossen, der eine poröse Porzellanzelle *p* trägt[2]). In diese Zelle giesst man eine siebenprozentige Lösung von Kupfernitrat, zu der etwa $^1/_5$ Volumen einer zehnprozentigen Lösung von Kaliumnitrat hinzugetan ist. Die Kathode wird aus Kupferdrahtnetz in Cylinderform angefertigt und in die poröse Zelle hineingestellt.

Fig. 272.

Die nach Stromdurchgang aus dem Voltameter abgelassene Lösung wird mit $^1/_{50}$ n. Rhodankalium titriert. Als Indikator gebrauche ich eine gesättigte Eisenalaunlösung, zu welcher zwecks Entfärbung ein halbes Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzugegeben ist. Bei Anwendung des Silbertitrationsvolta-

1) Wl. Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 105 (1890).

2) Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen", Leipzig 1902, 432.

3) Das Silbergewichtsvoltameter muss gegenwärtig als „Normal-Voltameter" angesehen werden, da durch die letzte „Internationale Konferenz über elektrische Maasseinheiten" das Coulombäquivalent des Silbers (1,118 mg) als Basis für Ampèrebestimmungen festgestellt ist (Z. f. Elektroch. 12, 453 [1906]).

1) Sie können von der Firma R. Müncke-Berlin bezogen werden.

2) Königl. Porzellan-Manuf. Berlin, Preisverzeichnis Nr. V (1906); S. 157; Form Nr. 0,2455 oder 0,1858.

meters hat man auf Reinheit aller angewandten Präparate acht zu geben; dabei darf man auch die allerverbreitetste Fehlerquelle, d. i. die Luft, nicht vergessen, die in Laboratorien oftmals beträchtliche Mengen Haloïde enthält und oft stärker verunreinigt ist als die von chemischen Fabriken gelieferten Präparate.

Ich habe einen Vergleich des Silbergewichtsvoltameters mit drei Titrationsvoltametern verschiedener Form durchgeführt (siehe Tabelle 1). Die Titrationsvoltameter unterscheiden sich dann durch den Querschnitt ihres mittleren Teiles (Fig. 272, *a*, *b*); der Durchmesser des Querschnitts betrug $3^1/_2$ bis 2 cm; in Abhängigkeit von der Breite schwankte das Volumen der Kaliumnitratlösung zwischen 100 und 60 ccm. Der innere Widerstand dieser Voltameter betrug zwischen 18 bis 30 Ohm, d. h. änderte sich ungefähr umgekehrt proportional dem Querschnitt des Rohres in seinem mittleren Teile, da die Länge des sich verjüngenden konischen Teiles (*ab*) und der Elektrodenabstand in allen drei Voltametern der gleiche war, letzterer etwa 10 cm.

In der Tabelle 1 enthält die erste Spalte (abgesehen von der Nummer des Versuches) unter „Amp." die mit einem Präzisions-Milliampèremeter gemessene mittlere Stromstärke in Ampère; die zweite Spalte enthält die Dauer des Stromdurchgangs in Minuten, die in den letzten sechs Versuchen mit einem Chronometer und gleichzeitig mit einem Chronographen bestimmt wurde. Die dritte Spalte (Gew. V.) enthält die Gewichtszunahme des Silbergewichtsvoltameters; die letzten Wägungen, von Nr. 7 ab, sind nach der Schwingungsmethode mit Fernrohrablesungen ausgeführt. Die vierte Spalte gibt unter Titr. V. Daten für dieselben Versuche für das Titrationsvoltameter. In der letzten Spalte sind die Differenzen in Prozent zwischen der Angabe des Gewichts- und Titrationsvoltameters angeführt. Zur besseren Uebersichtlichkeit sind in der Tabelle einige Versuche mit verschiedenen Titrationsvoltametern, die zu ein und demselben Stromkreise gehörten, in zwei Zeilen verteilt, wie z. B. Zeile 1 und 2.

Tabelle 1.

Nr.	Amp.	*t*-Zeit in Minuten	Gew. V.	Titr. V.	% Abw.
1	etwa 0,038	33	0,0845	0,0848	+ 0,4
2	„ 0,038	33	0,0845	0,0847	+ 0,2
3	„ 0,011	60	0,0520	0,0521	+ 0,2
4	„ 0,011	60	0,0520	0,0518	— 0,4
5	0,1082	5	0,0361	0,0363	+ 0,5
6	Unkonstant	12	0,1287	0,1286	— 0,1
7	0,1392	10	0,09354	0,09342	— 0,14
8	0,0781	15	0,07881	0,07857	— 0,30
9	0,0594	20	0,07975	0,07964	— 0,14
10	0,0594	20	0,07975	0,07951	— 0,40
11	0,0315	60	0,12663	0,12636	— 0,22
12	0,0315	60	0,12663	0,12651	— 0,10
				Mittel	— 0,10

Wie die Tabelle 1 zeigt, differieren Titr. V. und Gew. V. höchstens um einige ‰, entsprechend der Genauigkeitsgrenze beim Titrieren mit $^1/_{50}$ n. Rhodankalium. Der mittlere Fehler der Versuche ist zu — 0,1 % berechnet, wobei den aus den letzten sechs Versuchen stammenden Zahlen das doppelte Gewicht beigelegt ist, da die Versuche mit besonderer Sorgfalt ausgeführt sind. Bei diesen Versuchen erwies es sich, dass man die Anode nicht zu versilbern braucht, wenn das Silber nicht über 0,3 % Beimengungen enthält.

Gewichts- und Titrationsvoltameter sind auch durch unmittelbare Lösung und Titrieren des im Gewichtsvoltameter niedergeschlagenen Silbers verglichen worden. Die dabei erhaltenen Resultate bringt Tabelle 2, in welcher man unter Gew. V. die Anzahl Kubikcentimeter, die beim Titrieren des Silbers aus dem Gewichtsvoltameter verbraucht wurden, und unter Titr. V. entsprechende Zahlen für das Silbertitrationsvoltameter findet.

Tabelle 2.

Gew. V. ccm	Titr. V. ccm	% Abw.
43,44	43,47	+ 0,08
37,05	37,00	— 0,13
37,03	37,06	+ 0,03
58,93	58,87	— 0,10
58,93	58,80	— 0,22
	Mittel	— 0,07

Ferner ist das Silbertitrationsvoltameter mit einem zuvor kalibrierten Präzisionsmilliampèremeter von **Siemens & Halske** mit Spiegelskala (S. & H. in der Tabelle 3) verglichen worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Versuchsnummer	Zeit in Minuten	Milliamp. nach S. & H.	Milliamp. aus Titr. V.	% Abw.
1	60	31,5	31,5	0,0
2	10	57,0	57,0	0,0
3	20	59,4	59,3	— 0,2
4	15	78,2	78,1	— 0,1
5	15	95,4	95,1	+ 0,3
6	5	108,2	108,2	0,0
7	12	116,5	116,6	+ 0,1
8	10	139,1	139,2	— 0,1
			Mittel	0,0

In Tabelle 4 sind die Stromstärken für die entsprechenden Versuche der Tabelle 3 angegeben. Jede Minute, bezw. jede 5 Minuten fand eine Ablesung statt. Die verhältnismässig gute Konstanz der Stromstärken weist darauf hin, dass innerer Widerstand und die Polarisation des Voltameters (die etwa 0,5 Volt betrug) nur wenig schwanken.

Tabelle 4[1]).

Versuchsnummer	Zeit in Minuten																Mittel
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	32,7	—	—	—	—	31,5	—	—	—	—	*d*[1])	—	—	—	—	31	31,5[2])
2	56,7	*d*	56,8	56,7	56,8	56,9	56,8	56,9	57,0	57,8	58,1						57,0
3	59,2	59,3	*d*	59,5	59,6	*d*	59,5	*d*	*d*	*d*	59,4	*d*	*d*	*d*	59,3	*d*	59,4[3])
4	77,3	77,6	77,8	78,0	78,1	78,2	*d*	*d*	*d*	78,3	*d*	78,4	*d*	*d*	*d*	*d*	78,2
5	95,7	95,4	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	95,4
6	107,4	108,1	108,2	108,2	*d*	*d*											108,2
7	116,6	*d*	*d*	*d*	*d*	116,5	116,4	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*	*d*			116,5
8	135,0	138,4	139,0	139,3	139,4	*d*	*d*	*d*	139,5	*d*	*d*						139,1

1) ***d*** bedeutet, dass die Zahl dieselbe ist wie die voranstehende.
2) Der Versuch dauerte 60 Minuten. 20 Minuten: 30,5; 25 Minuten: 29,5; 30 Minuten: 30,9; 35 Minuten: 31,7; 40 Minuten: 32,1; 45 Minuten: 32,1; 50 Minuten: 31,9; 55 Minuten: 32,1; 60 Minuten: 31,9.
3) Der Versuch dauerte 20 Minuten. 15 bis 20 Minuten: 59,3.

Schlüsse. Man kann das Silbertitrationsvoltameter in den Fällen (siehe oben) anwenden, wo ein Fehler von etwa $\pm$ 0,1 % zulässig ist. Die von Richards[1]) bemerkte Bildung von Spuren besonderer Silberverbindungen an der Anode wirkt in den angegebenen Fehlergrenzen nicht auf die experimentellen Resultate ein.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 321 (1900).

Die erhaltenen Daten können auch als Bestätigung der Anwendbarkeit des Gesetzes von Faraday auf die Anode dienen.

St. Petersburg, 14. August 1906.

Physiko-Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

(Eingegangen: 19. August.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges. in Bernburg. D. R.-P. Nr. 174128, Kl. 12i, Gruppe 8. Patentiert vom 11. 1. 05 ab, ausgegeben am 31. 7. 06. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen (**Alkalichloridelektrolyse**). Bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden ohne Diaphragma zum Zweck der Darstellung von Halogensauerstoffsalzen findet, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregel trifft, ein hoher Stromverlust statt infolge von Reduktionsvorgängen an der Kathode.

Vielfache Versuche, als: hohe Stromdichte an der Kathode, Zusatz von Bikarbonaten und Oxyden der alkalischen Erden u. s. w., haben zu durchschlagenden Erfolgen nicht geführt. Erst Imhoff (Patentschrift Nr. 110505) und darauf Erich Müller (Z. f. Elektroch. **5**, 469) haben in dem Zusatz von löslichen Chromaten zum Elektrolyten ein Verfahren entdeckt, welches die Beseitigung der Reduktionsvorgänge an der Kathode tatsächlich ermöglichte. Ein geringer Chromzusatz verhindert bei Versuchen von kürzerer Dauer tatsächlich die Reduktion sehr energisch, aber Versuche in technischem Maassstabe und von längerer Dauer, zum Teil auch die Versuche von Imhoff selbst (Beispiel III, IV der Patentschrift) zeigten, dass diese Wirkung keine dauernde war, sondern successive zurückging. Nach dem Verfahren von Imhoff gelang es lediglich, die Zunahme der Reduktionswirkung zu verlangsamen, nicht aber sie auf die Dauer zu unterdrücken. In dem Maasse, als der Gehalt an Hypochlorit im Elektrolyten stieg — und er stieg fortdauernd infolge zunehmender Alkalität des Elektrolyten, verursacht durch den unvermeidlichen geringen Chlorverlust während des Prozesses — liess die spezifische Wirkung des Chromates, welche darin bestand, die Reduktion gerade des Hypochlorits zu verhindern, nach. Das Chromat konnte nach dem Verfahren von Imhoff bei der Darstellung von Bleichlösungen, bei denen man sich mit einem verhältnismässig schwachen Hypochloritgehalt begnügte, sehr wohl von Nutzen sein, nicht aber bei dem weitergehenden Chloratprozess, bei dem es sich darum handelte, eine konzentrierte Chloridlösung durch die Zwischenstufe der Hypochloritbildung hindurch möglichst vollständig in Chlorat überzuführen, wenn man nicht Mittel und Wege fand, auch während dieses erheblich länger dauernden Prozesses die Hypochloritkonzentration innerhalb derjenigen Grenzen zu halten, innerhalb welcher die Wirkung des Chromates noch eine möglichst vollständige war. Ein Verfahren, dieses letztere Ziel zu erreichen, haben nun F. Foerster und Erich Müller (Z. f. Elektroch. **8**, 13) in dem successiven Zusatz von Mineralsäuren zum Elektrolyten gefunden, und Lederlin (Patentschrift Nr. 136678) hat dieses Verfahren für die Praxis verwertbar gemacht. Lederlin weist mit Recht darauf hin, dass nicht eine saure Reaktion des Elektrolyten an sich notwendig ist, sondern dass es genügt, die Chromverbindung in Form von Bichromat zu erhalten. Aber auch das ist nicht vollständig zutreffend, wie schon die Versuche von Imhoff gezeigt haben (Beispiel II), welcher mit Monochromat im ersten Teil der Operation sogar eine höhere Stromausbeute erzielte, als Lederlin mit Bichromat. Es handelt sich vielmehr lediglich darum, zu verhindern, dass sich neben dem neutralen Chromat auch freies Alkali bildet, welches dann ein Anwachsen des Hypochloritgehaltes über die zulässige Grenze hinaus veranlasst. Das Intakterhalten des Bichromatgehaltes ist lediglich eine durch praktische Rücksichten gebotene

Maassnahme, da man im praktischen Betriebe aus der Farbe des Elektrolyten am bequemsten auf seinen Zustand schliessen kann.

Unter Verwertung der von Imhoff und Müller gegebenen Fingerzeige gelangt man jedenfalls, wie Lederlin gezeigt hat, zu einem Verfahren, welches auch im Dauerbetriebe, wie ihn die technische Praxis verlangt, vorzügliche Ausbeuteverhältnisse ergibt.

Es wurde gefunden, dass bei entsprechender Modifikation des Arbeitsverfahrens die Salze des Vanadiums, die im Elektrolyten löslich sind, in demselben Maasse die kathodische Reduktion verhindern wie die löslichen Chromate. Durch die späterhin folgenden Beispiele wird dies näher dargetan werden. Insbesondere sind auch die Erscheinungen an der Kathode analog denen beim Chromatzusatz.

Wenn es nach den Untersuchungen von Erich Müller (Z. f. Elektroch. **5**, 469) lediglich als wahrscheinlich angenommen werden konnte, dass das Chrom in Form eines Diaphragmas an der Kathode vorhanden war und als solches die in Rede stehende Wirkung ausübte — Müller konnte sich nur auf optische Erscheinungen stützen —, so war Erfinderin in der Lage, bezüglich des Vanadiums den Beweis in positiver Form zu erbringen, da es möglich war, eine Abscheidung des Vanadiums als solches oder in irgend einer niederen Oxydationsstufe durch Gewichtsbestimmung nachzuweisen. Es betrug z. B. das Gewicht der Kathode vor der Elektrolyse 31,9539 g: nach 320 Ampèrestunden hatte sie ein graues Ansehen und wog nach sorgfältigstem Reinigen und Trocknen 31,9590 g, hatte mithin eine Gewichtszunahme von 0,0051 g erfahren. Der Ueberzug zeigte die charakteristische Reaktion des Vanadiums.

Dass das Vanadium neben kathodischer Wirkung auch katalytische Beschleunigung der Umsetzung der ClO'-Ionen in ClO_3'-Ionen bewirkt, scheint aus den Konzentrationsverhältnissen der ersteren hervorzugehen. Das Vanadium verhält sich im übrigen während der Elektrolyse insofern anders als das Chrom, als es, je nachdem der Elektrolyt basisch oder sauer ist, in der Hauptsache entweder als Kation oder als Anion auftritt, während das Chrom in jedem Falle als Anion vorhanden ist. Dies hat zur Folge, dass bei einer bestimmten Säurekonzentration in dem Maasse Vanadiumpentoxyd gebildet wird, in dem eine Ausscheidung desselben auch im Elektrolyten stattfindet. Umgekehrt neigt in alkalischer Lösung das Vanadium zur Bildung von Kationen, und es wird bei einem gewissen Grade der Alkalität als Vanadium oder in Form einer seiner niederen Oxydationsstufen ausgeschieden. In beiden Fällen tritt ein Rückgang in der Stromausbeute ein. Es dürfen also nach beiden Richtungen hin gewisse Grenzen nicht überschritten werden. Diese Grenzen müssen durch praktische Versuche festgestellt werden, da auch die Vanadiumverbindungen mit den bekannten Indikatoren reagieren und sich deshalb der absolute Wert an Säure oder Alkali nicht einfach ausdrücken lässt. Da ferner durch lokale Anhäufung von Vanadinionen in der Nähe der Elektroden Störungen herbeigeführt werden können, so ist eine Bewegung des Elektrolyten nötig.

Man kann beliebige Vanadiumverbindungen, wie Chlorid, Nitrat oder Sulfat anwenden. Aus diesen bildet sich dann im ersten Stadium des elektrolytischen Prozesses jedesmal das Vanadat des im Elektrolyten vorhandenen Alkalis. Ein Zusatz von z. B. 0,5 bis 1 g Vanadiumchlorid auf 1 Liter des Elektrolyten erweist sich in den meisten Fällen als ausreichend.

Der Erfolg des Verfahrens wird durch nachstehende Beispiele erläutert. Versuch I bis IV wurden in saurer Lösung ausgeführt, Versuch V in alkalischer, und zwar innerhalb der im vorhergehenden erwähnten Grenzen.

Dauer der Versuche in Amp.-Stunden	Sauerstoffgehalt der Gase in Prozent	Stromausbeute in Prozent
	I.	
50	6,0	81,8
40	5,8	96,5
50	6,0	93,1
140		90,0
	II.	
60	6,0	94,5
60	6,0	90,5
70	5,0	(?)
190		92,5
	III.	
120	Sauerstoff nicht bestimmt.	85,5
90		85,1
120		85,0
90		82,6
120		76,0
660 [1])		83,0
	IV.	
107,5	11,0	78,4
70	6,8	86,8
60	5,4	92,3
237,5		84,2 [2])
	V.	
126	13	74,0
126	7,5	84,8
252		79,4

Die technische Bedeutung des Verfahrens wird, abgesehen davon, dass die Gefahr einer Vergiftung während des Betriebes, sowie durch das fertige Produkt gegenüber der Verwendung von Chromsalzen verringert ist, noch dadurch erhöht, dass man, selbst wenn der Elektrolyt bereits an Chlorat gesättigt ist und die Ausscheidung desselben beginnt, ruhig weiter elektrolysieren kann, wenn man nur dafür sorgt, dass das ausgeschiedene Chlorat von den Elektroden ferngehalten bleibt. Bei Versuch III z. B. konnte dies bei der langen Dauer der Operationen zuletzt nicht mehr verhindert werden. Es wurden bei diesem Versuch 53% des in konzentrierter Lösung angewendeten Chlorkaliums ohne Unterbrechung in Chlorat übergeführt. Der Rest des nicht mehr an Chlorkalium gesättigten Elektrolyten konnte nach der Trennung von dem ausgeschiedenen Chlorat ebenfalls mit derselben Stromausbeute weiter elektrolysiert werden, bis nur noch $^1/_5$ des ursprünglich angewendeten Chlorkaliums vorhanden war.

Die Umsetzung des Hypochlorits in Chlorat erfährt eine solche Beschleunigung, dass der Gehalt des Elektrolyten an ersterem in allen Stadien des Verfahrens ein nur äusserst geringer ist (normal 0,140 g auf das Liter bei 64,2 g wirksamen Gesamtchlors gegenüber von 0,764 g bei nur 4,15 g wirksamen Gesamtchlors nach Imhoff beim Zusatz von Chromat). Dies ist auch insofern von Bedeutung, als dadurch andere Zersetzungen, z. B. durch den Kohlensäuregehalt der Luft während der Elektrolyse, ausgeschlossen bleiben.

1) Das Resultat der letzten sechsten Arbeitsperiode von 120 Ampèrestunden war infolge starker Salzausscheidung für sich nicht mehr zu ermitteln; es wurde daher die Gesamtausbeute nach 660 Ampèrestunden nochmals besonders ermittelt.

2) Ergebnis einer besonderen Ermittelung, um in den Einzelperioden etwa unterlaufene Ungenauigkeiten auszuschalten.

Durch die mit derjenigen des Chroms übereinstimmende Wirkung des Vanadiums unterscheidet sich das vorliegende Verfahren gleich wesentlich wie das Chromatverfahren von den bekannten Verfahren, bei der Elektrolyse von Chloriden zur Gewinnung von Halogensauerstoffverbindungen dem Elektrolyten eine alkalische Lösung solcher Oxyde auszusetzen, die sowohl als Base, wie als Säure wirken können, um durch solchen Zusatz die Wasserzersetzung zu beseitigen (Patentschrift Nr. 110426). Wie Chrom, gehört auch Vanadium zu der Metallgruppe, welche derartige Oxyde bilden, aber wie Chrom verhindert auch Vanadium nicht die Wasserzersetzung, sondern die Reduktion des Hypochlorits, ein Verhalten, welches Imhoff veranlasste, das Chrom als Ausnahme zu betrachten.

Otto Dieffenbach. D. R.-P. Nr. 174736, Kl. 12i, Gruppe 27. Patentiert vom 8. 9. 03 ab, ausgegeben am 8. 9. 06. Verfahren zur Konzentration verdünnter **Salpetersäure.** Man konzentriert gewöhnlich verdünnte HNO_3 dadurch, dass man sie über hochkonzentrierter H_2SO_4 destilliert. Das Verfahren ist aber teuer, da die Wiedergewinnung der konzentrierten H_2SO_4 aus der verdünnten Schwierigkeiten macht, weil beim Eindampfen über 60° Bé. die H_2SO_4 mit verdampft, und weil man gezwungen ist, Porzellangefässe zu verwenden. Bei der Konzentrierung von Essigsäure verwendet man nach dem D. R.-P. Nr. 130439 Polysulfate, z. B. von der Zusammensetzung $NaHSO_4\,H_2SO_4$ oder $Na_2S_2O_7\,H_2SO_4$ u. s. w. Diese entwässern ebenso gut wie H_2SO_4, lassen sich aber in gusseisernen Gefässen eindampfen, ohne dabei H_2SO_4 zu verlieren. Bei der Konzentrierung der HNO_3 wirken sie so gut, dass man die HNO_3 bis zu 95% und mehr eindampfen kann.
H. D.

Adolf Frank. D. R.-P. Nr. 174324, Kl. 12i, Gruppe 1. Patentiert vom 29. 11. 05 ab, ausgegeben am 8. 9. 06. Verfahren zur Herstellung reinen **Wasserstoffes aus Wassergas.** Das vorher getrocknete Wassergas wird bei 300° über Calciumcarbid geleitet, das aber nicht rein zu sein braucht. CO und CO_2 bilden mit dem Carbid CaO oder $CaCO_3$ nebst C, der N_2 bildet Cyanamid, und die etwa vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe werden unter C-Abspaltung zersetzt, so dass alle im Wassergas vorhandenen Gase mit Ausnahme des H_2 absorbiert werden, und letzterer fast chemisch rein zurückbleibt. Um CaC_2 zu sparen, lässt man das Gas erst über CaO zur Absorption der CO_2 gehen, dann durch $CuCl$-Lösung, die das CO absorbiert; die $CuCl$-Lösung wird regeneriert, indem sie einem Vakuum ausgesetzt wird, wodurch das CO herausgeht und gewonnen werden kann.
H. D.

Adolf Frank. D. R.-P. Nr. 174846, Kl. 12i, Gruppe 32 Zusatz zum D. R.-P. Nr. 112416 vom 18. 3. 99. Patentiert vom 3. 11. 04 ab. Längste Dauer 17. 3. 14. Ausgegeben am 3. 9. 06. Verfahren zur Darstellung von **Graphit.** Nach dem Hauptpatent scheidet CaC_2 aus CO und CO_2 Kohlenstoff ab, und zwar bei höherer Temperatur in Form von Graphit. Dasselbe erreicht man auch mit anderen Gasen, wie Cl_2, Br_2, J_2, N_2, P_2, As_2, Halogenwasserstoff, H_2S, NH_3, PH_3, AsH_3, organische Halogen-, Schwefel-, Stickstoffverbindungen oder reduzierbare Verbindungen der Alkalien, Erdalkalien und Erden. Die anzuwendenden Temperaturen liegen je nach der Natur des Oxydationsmittels zwischen 200° und über Rotglut. So gibt Cl_2 mit CaC_2 z. B. bei 240 bis 245° $CaCl_2$ und Russ, bei etwa 100° höherer Temperatur dagegen Graphit, dadurch kenntlich, dass der gesamte frei gewordene Kohlenstoff durch Oxydation in Graphitsäure übergeht. Organische Stickstoffverbindungen, z. B. Methylamin geben bei Kühlung Cyanamid und Russ, ohne Kühlung dagegen Cyanamid und Graphit. Man wärmt, wenn nötig, die Gase oder das CaC_2 vor, meist aber genügt die Reaktionswärme.
H. D.

Kunheim & Co., Chemische Fabrik in Rheinau. D. R.-P. Nr. 175096, Kl. 12i, Gruppe 28. Patentiert vom 1. 5. 04 ab, ausgegeben am 8. 9. 06. Verfahren zur Darstellung von **Alkalinitrit.** Alkalinitrat lässt sich mit Cu zu Alkalinitrit reduzieren, aber dabei treten Feuererscheinungen auf und die Schmelze wird sehr zähe. Auch muss man viel Cu anwenden, wenn die Schmelze nitratfrei werden soll, da das Cu leicht zusammenbackt, und schliesslich ist auch die Regeneration des Cu aus dem Oxydul nicht leicht. Auch die Tatsache, dass kein Oxyd, sondern Oxydul entsteht, ist unvorteilhaft, da dadurch mehr Cu nötig ist. Die Erfinderin hat nun gefunden, dass Zusatz von Aetzalkalien die Feuererscheinungen und das Zähewerden der Schmelze verhindert und dahin wirkt, dass eine glatte Ueberführung in CuO stattfindet und dass diese Reaktion besonders glatt verläuft, wenn man elektrolytisch reduziertes Cu verwendet. Es handelt sich also um eine indirekte elektrolytische Reduktion. Die Regeneration des Cu gelingt elektrolytisch mit sehr guter Ausbeute, und das reduzierte Cu kann ohne weitere Zubereitung direkt wieder zu weiteren Versuchen verwendet werden.
H. D.

Eugen Albert. D. R.-P. Nr. 175102. Patentiert vom 13. 4. 04 ab, ausgegeben am 4. 9. 06. Verfahren, auf Weichmetallmatrizen befindliche, **galvanoplastische** Niederschläge vom Matrizenmetall durch Erhitzen zu trennen. Gewöhnlich überzieht man das Matrizenmetall vor der Elektrolyse mit einem Fremdkörper, z. B. Silber oder Graphit, um ein leichtes Loslösen des Niederschlages zu ermöglichen. Bei sehr tiefen Formen, z. B. Buchdruckformen, ist das schwierig, weil die Reibung von Matrize und Niederschlag gegeneinander zu gross ist. Die Loslösung gelingt leicht, wenn man das Ganze nach dem Niederschlagen in einem Metallbade erwärmt, wegen der verschiedenen Ausdehnung der Metalle. Natürlich muss man ein Metallbad nehmen, das bei einer Temperatur flüssig ist, die unterhalb des Schmelzpunktes des Matrizenmetalles liegt. Die Matrizen bleiben dabei, ebenso wie die Clichés, tadellos.
H. D.

AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

Soc. Électro-Métallurgique française. **Eisen- und Stahldarstellung.** Nr. 6468 (27. 3. 05). In einem Schmelzprozess zur Darstellung von Roheisen wird die eine Hälfte des Erzes mittels Kohle, die andere mittels der dabei entweichenden Gase reduziert. Der Ofen (Fig. 273) enthält einen Tiegel *a* mit einem Schacht *b* darüber und eine senkrecht verstellbare Elektrode *C*. Der Tiegel ist aus Graphitpulver, mit Teer angerührt, gemacht und mit einer Wasserkühlung *g* versehen, um den Tiegel gegen die Schlacke zu schützen. *h* ist der Abstich für das Eisen, *i* für die Schlacke. Den Boden des Tiegels bildet eine Eisenplatte *d* mit Ansätzen *e*, die den Kontakt mit dem (schräg [\ ] schraffierten) Graphit sichern. Die Mischung von Erz, Schmelze und Kohle, die in kleinen Stücken in den Ofen eingebracht wird, wird durch den Lichtbogen geschmolzen, die darin befindliche Kohle sammelt sich

unter der Schlacke an und besorgt die Reduktion des noch nicht reduzierten Erzes. Das entstehende CO geht nach oben und reduziert im Schacht ebenfalls.

Fig. 273.

W. Schenk. **Galvanische Batterie.** — Nr. 6650 (29. 3. 05). Die eine Elektrode ist hohl und enthält das Erregersalz in ungelöstem Zustand. Sie ist mit Löchern versehen, damit die Flüssigkeit Zutritt hat. Die Elektrode ist vom Depolarisator umgeben.

F. Bölling. **Bor- und Siliciumcarbid.** Nr. 6693 (29. 3. 05). Kohle wird in die gewünschte Form für Elektroden u. s. w. gebracht, in pulverisiertes amorphes Bor- oder Siliciumcarbid eingebettet und erwärmt, wodurch sie in Bor- oder Siliciumcarbid umgewandelt werden soll. Soll eine Röhre hergestellt werden, so lässt man das Carbid nicht vollkommen den Block durchdringen und brennt nachher die Kohle aus. Als Ofen kann ein einfacher Widerstandsofen dienen, um dessen Widerstand herum das Carbid liegt, in welches die zu verarbeitenden Artikel eingebettet werden; dem Carbid wird überflüssiges Si oder B zugefügt.

F. Westhausen. **Chlor- und Bromwasserstoffsäure.** Nr. 6759 (30. 3. 05). Das Gemisch von H_2 und Cl_2 wird über solche Chloride geleitet, die in der Hitze mit Wasser hydrolytisch zerfallen. Sie sollen HCl abgeben und dann aus der Gasmischung wieder Cl_2 und H_2 aufnehmen, d. h. die Chloride sollen katalytisch auf die Vereinigung der Gase wirken. Die Gase werden über poröse Körper geleitet, die mit den Chloriden oder ihren Lösungen durchtränkt sind, oder im Gegenstrom gegen die herabfliessenden Lösungen geleitet oder unter Druck durch die Lösungen geleitet. Als Chloride sollen sich diejenigen von Zn, Al, Sn, Sb, Bi, B, Cd, Cr, Fe, Mg und Mn eignen. HBr wird aus H_2 und Br_2 auf analoge Weise dargestellt.

F. J. Gerard und L. Fiedler. Galvanische Batterie **(Akkumulator).** Nr. 6786 (30. 3. 05). Die aktive Masse des Akkumulators wird von einer Mischung von Lecithin und Bleioxyd gebildet. Lösliche Salze von Pb und Hg werden zum Anrühren der Paste benutzt, die aus Bleioxyd und einer wässerigen Mischung von Lecithin, Bleioxyd oder Nitrat und Quecksilbersulfat besteht.

L. Potthoff. **Elektroplattierung.** Nr. 6790 und 6790 A (30. 3. 05). Der Apparat dient dazu, Röhren innen und aussen zu plattieren. Lang durch das Bad hindurch sind Schienen gelegt, die unten und an der Seite mit Isoliermaterial überzogen und mit dem negativen Pol verbunden sind. Auf den Schienen rollen die zu überziehenden Röhren entlang, indem sie von einem Band ohne Ende, an dem Schieber aus nichtleitendem Material angebracht sind (also etwa in der Art eines über den Schienen liegenden Paternosterwerkes), auf den Schienen entlang gerollt werden. Unter den Schienen liegt die eine Anode. Eine andere befindet sich innerhalb jeder der rollenden Röhren. Sie hat Stangenform mit einem Holzkern und mit Kokusnussfasern umwickelt; sie sind etwas länger als die Röhren, und ihre heraussehenden Enden laufen auf zwei weiteren Schienen, die mit dem positiven Pol verbunden sind. Der Apparat ist sehr kompliziert und enthält noch eine Reihe weniger wichtiger, aber praktischer Anordnungen. — Das Zusatzpatent betrifft eine Anordnung, die das Herausnehmen der Gegenstände ohne Sistierung der Bewegung gestattet, und die offen ist, so dass man stets Einblick hat.

A. Reynolds. **Elektrischer Ofen.** Nr. 7004 (3. 4. 05). Die für Oefen, in denen der Strom durch das zu verarbeitende Material hindurchgeht, und solche, bei denen das nicht geschehen soll, bestimmten Erhitzer bestehen aus leitendem Material, das in eine feuerfeste und gegen die Beschickung indifferente Masse eingeschlossen ist. Am einfachsten ist es, zwei Lagen zu wählen, von denen die innere, z. B. Siloxikon, gegen das Widerstandsmaterial, die äussere gegen die Beschickung indifferent ist, letztere z. B. bei sauren Chargen Ton oder alkalifreies Aluminiumsilikat, bei basischen Chargen Magnesit. Die Widerstandsmasse besteht aus Material, das bei gewöhnlicher Temperatur leitet oder nicht leitet, im letzteren Fall ist eine Vorwärmung anzubringen oder das Material mit Leitern erster Klasse zu mischen. Der Kontakt mit dem Widerstand *a* (Fig. 274) geschieht durch eine Kohlen- oder Graphit- oder wassergekühlte Metallelektrode *h*. Wenn die Charge mit im Stromkreis ist, so wird das Futteral *b* mittels eines Kragens *b'* und einer Schulter *e'* in einen Aermel *e* eingehängt, letzterer durch einen Ring *f* gehalten; *g* ist die Zuleitung. Kohleklein oder eine Mischung von Kohle und Magnesit bilden das Widerstandsmaterial *a*. Die Rinne zwischen *h* und dem Aermel *e* ist mit beliebigem leitenden oder nichtleitenden Material gefüllt. Ein leitender Pflock *l* besorgt die Stromzuführung zu der Charge, oder es wird ein zweiter eingeschlossener Widerstand angewandt. Die Elektrode *h* kann hohl sein, damit man Widerstandsmaterial nachfüllen kann, wenn nötig. Wenn die Charge nicht von Strom durchflossen werden soll, so bringt man einen Verbindungswiderstand, z. B. Kohlestab, zwischen den Elektroden an.

Fig. 274.

Fig. 275.

E. Jahr. **Galvanische Batterie.** Nr. 7006 und 7006 A (3. 4. 05). Es handelt sich um eine Schaltvorrichtung für telegraphische und telephonische Zwecke. Die einzelnen Elemente müssen so weit auseinandergestellt werden, dass der Erdwiderstand zwischen ihnen grösser ist als der innere Widerstand der Batterie. Nr. 7006 A beschreibt das Element selbst. In der Fig. 275 ist *a* die positive Elektrode, *b* das Depolarisationsmaterial und *c* eine perforierte Platte, die letzteres zusammenhält und von den Ringen *d* um-

schlossen wird. Zwischen *b* und *c* liegt hygroskopisches Material, z. B. Asbest, um die Feuchtigkeit der Erde anzusaugen. Die ganze Vorrichtung hat den Hauptzweck, durch Anwendung vieler Elemente möglichst hohe Spannungen für den Fernsprechdienst zu bekommen.

AUSZÜGE AUS FRANZÖSISCHEN PATENTEN.

Deschmann. Verfahren zum Quellen und Keimen von Korn und anderem **Getreide**, welches zum Mälzen dient. Nr. 349478 (12. 12. 04, 27. 3. und 30. 5. 05). Das Getreide wird mit elektrischen Strömen hoher Spannung, mehr als 1000 Volt, weniger als die der Tesla-Ströme, behandelt.

The Ozonised Oxygen Company lim. Verfahren und Apparat zur Darstellung eines **Bleichmittels** zum Trocknen und Sterilisieren von Mehl, Milch und Nahrungsmitteln. Nr. 344914 (18. 7., 21. 9. und 16. 11. 04). Die Stoffe werden mit ozonisierter Luft gebleicht, die man gewinnt, wenn man die Luft zunächst durch einen Ozonisator und dann durch einen Funkenapparat gehen lässt.

Michler, Kruse und Kuhn. Verfahren zum **Löten** von **Gusseisen**. Nr. 337970 (23. 12. 03, 5. 3. und 4. 5. 05). Das Verfahren besteht darin, dass die zu lötende Stelle mit einem galvanischen *Cu*-Ueberzug versehen wird, dann bis zum Schmelzen erhitzt und dabei mit einer starken *Cu*-Belegung versehen wird.

Gin. Elektrischer **Ofen** zur Umwandlung von Gusseisen in **Stahl**. Nr. 342101 (30. 3., 28. 6. und 31. 8. 04). Der Ofen benutzt die Joulesche Wärme und es werden bei ihm ebenso wie bei dem Induktionsofen keine besonderen Elektroden verwendet. Er besteht aus einem beweglichen Wagen auf Rädern, welcher eine horizontale feuerfeste Platte trägt. Auf der Oberfläche derselben verlaufen Zickzack-Kanäle, und die Stromzuführung zu den Enden derselben geschieht durch einen mit Wasser gekühlten Stahlblock. Der Wagen wird unter einen Ofenaufbau gefahren, um die Wärmeausstrahlung zu verhindern.

Miller. Verfahren zur Gewinnung von **Zink** und **Blei** aus reinen Mineralien. Nr. 339752 (20. 1., 26. 4. und 18. 6. 04). Die schwer bearbeitbaren Broken-Hill-Erze werden mit zerkleinerten Siliciden und mit Teer vermischt, auch eventuell mit Kalk, wenn *Ag* vorhanden ist. Die Sache wird gemahlen, in Retorten gebracht und langsam erwärmt. *Sb* und *Bi* destillieren zuerst, dann *Zn*, *Pb* und *Ag* bleiben als Metall in der Retorte.

Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges. Verfahren zum Ausziehen von Metallen, wie **Blei** und **Silber** aus ihren Mineralien. Nr. 339849 (23. 1., 28. 4. und 20. 6. 04). Das Verfahren betrifft die Extraktion von *Pb*, *Ag*, auch *Au* aus ihren gerösteten sulfidischen oder ihren natürlichen oxydischen Erzen. Man elektrolysiert das mit geschmolzenem $ZnCl_2$ vermischte Mineral, wobei sich das Metall an der Kathode abscheidet, wo man es von Zeit zu Zeit absticht. Man braucht nur das Erz pulverförmig in das geschmolzene $ZnCl_2$ (oder auch $NaCl$) einzuführen. Die Masse wird umgerührt und 1 Stunde lang auf 450° erwärmt. Nachdem die Masse zersetzt ist, elektrolysiert man. Die Kathode besteht aus Kohle oder Metall, z. B. Eisen, die Anode am besten aus Kohle.

Gin. Verfahren zur Darstellung von **Vanadium** und seinen Legierungen. Nr. 340413 (13. 2., 11. 5. und 6. 7. 04). Zur Darstellung von Vanadium oder Ferrovanadium oder anderen Vanadiumlegierungen elektrolysiert man in der Glühhitze ein Bad von CaF_2. Die Kathode ist ein Stahlblock, die Anode eine geformte Mischung von Kohle und Vanadiumtrioxyd. Die Elektrolyse wird eingeleitet durch etwas FeF_3 oder Fluorid des Metalles, das man mit dem Vanadium legieren will. Die Zersetzung des Fluorids dient zur Einleitung der Reaktion.

Soc. anom. La Neo-metallurgie. **Legierung** oder ternäre metallische Verbindung. Nr. 341639 (18. 3., 15. 6. und 13. 8. 04). Je nach der Zusammensetzung der gewünschten Legierung nimmt man 40 bis 70% *Mn*, 20 bis 40% *Si* und 5 bis 20% *Al*. Die Legierung lässt sich durch Reduktion der Oxyde oder Silikate der genannten Metalle direkt im elektrischen Ofen erzeugen.

Elektrodon, G. m. b. H. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von **Metall** in reinem Zustande. Nr. 342581 (23. 4., 11. 7. und 12. 10. 04). Man kann nach dem Verfahren Zirkonium, Thorium, seltene Erden und andere schwer schmelzbare Metalle rein bekommen, wenn man die Oxyde im pulverisiertem Zustand mit einer genügenden Menge von *Mg*, *K* oder einem anderen reduzierenden Metall vermischt und die Mischung in einer H_2- oder N_2-Atmosphäre röstet.

Lance. Verfahren zur direkten Extraktion von *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, *Ni*, *Co* und *W* aus ihren Mineralien in der Form von Oxydhydraten **(Metalle)**. Nr. 342865 (4. 5., 19. 7. und 20. 9. 04). Die Mineralien werden in Form feinen Pulvers mit Lösungen von Amiden oder anderen Aminverbindungen oder Mischungen mit Ammoniak oder mit reinen NH_3-Lösungen ausgezogen und die so erhaltenen ammoniakalischen Oxydlösungen erwärmt, so dass das NH_3 entweicht und die Metalle in folgender Reihenfolge nach und nach ausfallen: *Zn*, *Cd*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Ag* und *W*. Man kann es auch durch Absaugen statt des Erwärmens erreichen.

Rodriguez Bruna. Verfahren zur Extraktion von **Zink** aus Eisenmineralien. Nr. 343114 (20. 4., 27. 7. und 26. 9. 04). Das Zinkmineral wird mit Kohle gemischt und die Mischung unter einem bestimmten Druck einer erhöhten Temperatur im elektrischen Ofen ausgesetzt.

Elektrochemische Werke, G. m. b. H. Verfahren zur Extraktion von **Titan** aus seinen Oxyden durch Elektrolyse. Nr. 344099 (17. 6., 26. 8. und 24. 10. 04) [Patentanmeldung Deutschland, 18. 6. 03, Borchers und Huppert]. Gewinnen des Titans aus dem Oxyd durch feuerflüssige Elektrolyse, so, dass das Titan nach der Schmelzung durch Wasser von der Schlacke befreit werden kann. Das Titanoxyd wird vor oder während der Erhitzung möglichst nahe der Kathode in eine elektrolytische Zelle gebracht, die eine trockene Masse von Alkalihaloïden enthält. Die Masse wird auf Rotglut erhitzt und die Schlacke dann durch Wasser oder verdünntes *HCl* fortgelöst. Die Alkalihaloïde werden aus der Lösung zu weiteren Operationen wiedergewonnen.

Gin. Neues Verfahren zur Fabrikation von **Nickel** oder seinen Legierungen. Nr. 344202 (22. 6., 30. 8. und 28. 10. 04). Das Oxyd oder das Erz wird in Gegenwart einer geeigneten Menge von *Si* oder *C* erhitzt, so dass ein *Ni*-Silicid oder ein Doppelsilicid von *Ni* und *Fe* oder eine Mischung der beiden entsteht, je nach Wunsch.

Gin. Neues Verfahren zur Behandlung von **Nickelerzen** und ein Apparat zur Durchführung desselben. Nr. 344203 (22. 6., 30. 8. und 28. 10. 04).

Das Verfahren besteht darin, dass man zwecks Trennung von *Fe* und *Ni* unter einem Druck von 4 kg erhitzt (Temperatur von etwa 150°) und dann das *Ni*-Erz mit verdünnter H_2SO_4 behandelt. Das Nickel löst sich, das *Fe* bleibt ungelöst.

Trafallini und Fabiani. **Legierung.** Nr. 344255 (24. 6., 30. 8. und 29. 10. 04) [Patentanmeldung in Italien vom 31. 3. 04]. Es handelt sich um eine Legierung von *Cu*, *Ag*, *Al* und *P*.

Krautschneider. Verfahren zum **Härten von Metall** und metallischen Gegenständen. Nr. 344545 (4. 7., 7. 9., 7. 11. 04). Die Metalle werden in einem elektrisch erhitzten Bade erhitzt; das Bad ist so zusammengesetzt, dass es gleichzeitig als Carburierungsmittel dient.

Edelmann und Wallin. Verfahren und **Ofen** zur elektrischen Extraktion von **Zink**. Nr. 344832 (16. 7., 20. 9. und 14. 11. 04). Die Extraktion geschieht im elektrischen Ofen, indem die Dämpfe von *Zn* und das *CO*, die in der Schmelzzone entwickelt sind, direkt in eine glockenförmige Elektrode überführt werden. Die Glocke ist von dem Behälter umgeben, in dem die frische Mischung liegt. Dadurch soll die Wärme ausgenutzt und der Druck reguliert werden. Von der Glockenelektrode aus geht eine Röhre zur Kondensationskammer. Die Röhre wird so stark erwärmt, dass eine Kondensation in ihr nicht eintritt.

Siemens & Halske, Akt.-Ges. Verfahren zur elektrolytischen Extraktion von **Zink** aus Sulfatlösungen. Nr. 345154 (27. 7., 1. 10. und 23. 11. 04) [Deutsche Patentanmeldung vom 20. 11. 03]. Es handelt sich um das unseren Lesern bekannte Verfahren, durch Wahl hoher Anodenstromdichte die Bildung von Zinkschwamm und von freier H_2SO_4 zu verhindern.

Birkeland und Eyde. Verfahren zur **Reduktion** oder **Oxydation** von festen Stoffen im elektrischen Ofen. Nr. 345969 (1. 9., 7. 11. und 27. 12. 04) [Norwegisches Patent vom 17. 9. 03]. Das zu behandelnde Material wird in fein pulverisiertem Zustande und eventuell mit anderem Material gemischt, in eine enge und hohe Kammer, mit geeignetem Gas gefüllt, gebracht. In der Kammer befinden sich Elektroden, zwischen denen ein elektrischer Lichtbogen erzeugt wird.

Fritz Maurice[1]). Verfahren zur Behandlung von **Metallen** im geschmolzenen oder halb flüssigen Zustande. Nr. 346006 (2. 9., 8. 11. und 28. 12. 04). Die Metalle werden aus irgend einem Grunde im geschmolzenen oder halbflüssigen Zustande Röntgenstrahlen ausgesetzt.

Siemens & Halske, Akt.-Ges. Verfahren zur Reinigung von metallischem **Tantal**. Nr. 347024 (12. 10., 20. 12. 04 und 20. 2. 05) [Patentanmeldung in Deutschland vom 15. 10. 03]. Ein Lichtbogen im luftleeren Raum oder in einem indifferenten Gas wird zwischen dem Rohtantal als Anode und reinem Tantal als Kathode erzeugt.

Jacobsen. Verfahren zur Darstellung einer neuen Metallverbindung. Nr. 338415 (21. 12. 03, 23. 3. und 18. 5. 04). Es handelt sich um eine Legierung von *Cu*, *Al* und *Si*.

Eybert. Behandlung von Mineralien durch Elektrolyse **(Metalle)**. Nr. 348294 (4. 2. und 8. 4. 05). Das Erz, welches das Metall als solches oder als Oxyd enthält, wird pulverisiert und mit einem der Natur des Metalles entsprechenden Elektrolyten zu einer Paste verrührt: $(NH_4)_2SO_4$ für *Cu*, CH_3COONa für *Pb*, Na_2SO_4 für *Cr*, *Mn* u. s. w., und für andere Metalle eine Mischung von Natriumchlorid und Acetat. Man bringt die Paste zwischen zwei parallele perforierte Wände in einen Elektrolyseur, der die Elektroden enthält. Die Flüssigkeiten, die sich im Anoden- und Kathodenraum bilden, werden gereinigt und mit Hydroxydlösungen gefällt, so dass man das Metallhydroxyd gewinnt und den Elektrolyten regeneriert. Das Hydroxyd wird zu Oxyd calciniert.

Hinque, Maret, Bonnin und Naviaux. Verfahren zum Ueberziehen von **Aluminium** mit Silber, Gold oder anderen Metallen. Nr. 348399. Die Oberfläche des Aluminiums wird zunächst mit einem Silberüberzug versehen, indem man sie mit Pulver reibt, welches aus 10 g Cremortartari, 10 g $AgNO_3$ und 150 g $NaCl$ angerührt ist. Darauf bringt man eine dünne Lage von *Au* oder *Ag*, erhitzt auf 250 bis 300° und walzt.

Blackmore. Verfahren zur Fabrikation von **Aluminium** und anderen Metallen und ihren Legierungen. Nr. 348498 (15. 11. 04, 10. 2. und 14. 4. 05). Das Verfahren besteht hauptsächlich darin, ein Metalloxyd durch Einwirkung eines geschmolzenen Oxyds eines in Bezug auf Sauerstoff elektropositiveren Metalles zu lösen. Das Oxyd wird unterhalb seines normalen Schmelzpunktes gehalten und ein elektrischer Strom hindurchgeschickt, ohne oder mit Elektroden, welch letztere sich mit dem in Freiheit gesetzten elektronegativen Bestandteil des Elektrolyten vereinigen können.

Edison. Methode und Apparat zum Dekapieren von metallischen Oberflächen **(Galvanoplastik)**. Nr. 348747 (10. 12. 04, 20. 2. und 25. 4. 05). Die Metalloberfläche wird als Kathode in ein elektrolytisches Bad einer unangreifbaren Anode gegenübergesetzt. Der entwickelte Wasserstoff reinigt die Oberfläche mechanisch.

Nicholas. Vervollkommnung der Verfahren zur **Metall**extraktion aus ihren Erzen oder aus anderen Stoffen. Nr. 348804 (13. 12. 04, 25. 2. und 27. 4. 05). Die Erze, Schlacken, Aschen, Matten oder dergl., welche *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Sn*, *Ni*, *As*, *Sb* u. s. w. enthalten, werden in einem Muffelofen der Wirkung von $NaCl$ ausgesetzt; das $NaCl$ wird in grösserer Menge zugesetzt, als der Theorie entspricht. Man erhitzt, bis alles *Zn* und *Cd* in Chlorid verwandelt ist, wässert diese Chloride aus und trennt sie nach bekannten Methoden. Der Rückstand, enthaltend *Pb*, *Ag*, *Au* und Gangart, wird unter Zufügung von *Al* geschmolzen. Das *Al* nimmt die Edelmetalle auf, man lässt abkühlen, wobei sich das *Pb* unten und darüber die Legierung von *Al* mit *Au* und *Ag* ansammelt. Sind noch andere Metalle vorhanden, so behandelt man den Rückstand mit MnO_2, H_2SO_4 und $NaCl$, wodurch die Chloride entstehen, und laugt das entstandene Produkt aus (?).

Kaiser[1]). Verfahren zur Behandlung von Erzen und metallurgischen Produkten im elektrischen Ofen **(Metalle)**. Nr. 349226 (20. 12. 04, 13. 3. und 17. 5. 05). Es handelt sich um eine einfache Destillation. Für das *Zn* muss man, wie der Verf. angibt, aufpassen, dass 60 Volt nicht überschritten wird, denn bei 80 Volt würde das *Zn* schon mit Eisen verunreinigt. Diese Angabe hat natürlich in dieser Form keinen Wert.

Becker[1]). Behandlung von sulfidischen, antimonischen und arsenidischen **Erzen**. Nr. 349730 (30. 12. 04, 8. 4. und 9. 6 05). Die Mineralien werden der Wirkung von H_2, das aus der Wasserelektrolyse stammt, unterworfen. Dabei entstehen

1) Vergl. Fussnote S. 708.

1) Vergl. Fussnote S. 708.

Sulfite und die Wasserstoffverbindungen der in der Ueberschrift genannten Metalloïde.

Mayer. Verfahren, **Kupfer** zu **färben**. Nr. 350508 (3. 1., 13. 4. und 15. 6. 05) [Deutsche Patentanmeldung 24. 6. 04]. Das gut polierte *Cu* wird galvanisch mit *As* oder *Sb* überzogen, in einer Lösung eines *As*- oder *Sb*-Salzes in *KCN*, der so viel $FeCl_3$ zugesetzt ist, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Als Anode dient Eisen. Das Produkt wird auf Rotglut erwärmt und dann poliert.

Ciantar. Verfahren und Apparat zur Extraktion von **Gold** aus goldhaltigen Flüssigkeiten. Nr. 350668 (10. 1., 17. 4. und 22. 6. 05). Das *Hg* wird mit Wasser gebuttert, so dass es eine sehr feine Verteilung annimmt, wodurch es das Metall als Amalgam sehr leicht aufnimmt.

Renault und Monier. Verfahren, um dem **Kupfer** starke Widerstandskraft und Härte zu verleihen, ohne es zu entfärben. Nr. 349902 (7. 5. 04, 8. 5. und 27. 7. 05). Das *Cu* wird mit einer Legierung von *Cu*, *V* und *Co* verschmolzen.

Townsend[1]). Verfahren und Apparat zur Darstellung von **Bleiweiss** durch Elektrolyse. Nr. 349001 (15. 12. 04, 2. 3. und 8. 5. 05). Man benutzt einen Elektrolyten, der gleichzeitig eine Säure enthält, die Blei auflöst, und ein lösliches Carbonat. Die Anode ist *Pb*, die Kathode *Pb*, *Fe* oder *Cu*. Ein Diaphragma aus Pergament wird eingeschaltet.

Berthon. Methode zum Präparieren von Fellen für die schnelle **Gerbung**. Nr. 347315 (22. 10., 30. 12. 04 und 4. 3. 05). Das Verfahren soll für frisches Leder dienen. Die Felle werden aufgespannt und eines auf das andere gelegt, dazwischen starke Leinwand. Sie kommen in eine Lösung von $Na_2SO_4 + Na_3PO_4$, wenn man hartes Leder gewinnen will; in eine Lösung von $NaCl + H_2SO_4$, wenn man geschmeidiges Leder haben will. Dann schickt man durch die Masse einige Stunden lang einen Wechselstrom von 25 bis 100 Volt, je nach Widerstand und Dicke der Felle. Nach der Behandlung sind die Felle sehr viel geeigneter, die gerbenden Substanzen aufzunehmen und die Gerbung ist infolgedessen eine schnellere.

Berthon. Verfahren zum elektrischen **Gerben**. Nr. 351261 (4. 2., 3. 4. und 10. 7. 05). Auch hier wird ein Wechselstrom zur Gerbung der Felle benutzt. Die enthaarten und geschabten Felle werden in eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung im einzelnen angegeben wird, getaucht und in ähnlicher Weise wie beim vorigen Patent bei 30 bis 35° einem Wechselstrom ausgesetzt. H. D.

1) Vergl. Fussnote S. 708.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 10. September 1906:

12h. C. 14417. Verfahren zur Erzeugung festhaftender Bleisuperoxydüberzüge auf Elektrodenkohle durch Elektrolyse von Bleisalzlösungen, insbesondere für die Verwendung als Anoden in Chloridlösungen. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg 2. 3. 06.

12n. K. 29186. Einrichtung zur Aufschliessung von Erzen, im besonderen Schwefelerzen. G. Kingsley, Toronto, Ontario, Kanada. 16. 3. 05.

21b. G. 22235. Aus aufsaugefähigem Stoff bestehende Umhüllung für elektrische Taschensammler. Gülcher Accumulatoren-Fabrik, G. m. b. H., Berlin. 9. 12. 05.

21f. D. 16146. Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen aus hitzebeständigen unedlen Metallen, insbesondere aus Molybdän, Wolfram, Vanadium, Tantal. Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. 11. 8. 05.

21h. F. 19571. Elektrischer Transformatorofen. O. Frick, Saltsjöbaden, Schweden. 5. 12. 04.

40a. F. 19581. Verfahren der Zugutemachung kupferkieshaltiger Erze durch Erhitzung ohne oder mit geringer Luftzufuhr und unter Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels. O. Frölich, Berlin. 7. 8. 03.

Patentversagungen.

Vom 10. September 1906:

12i. P. 14897. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft. 30. 3. 05.

12k. W. 20376. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak atmosphärischer Luft und Wasserdampf. 20. 2. 05.

12k. W. 20377. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus atmosphärischer Luft und Wasserdampf; Zus. z. Anm. W. 20376. 1. 5. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 10. September 1906:

12e. 176452. Vorrichtung zur Vorreinigung von Gichtgasen, bestehend aus einer Anzahl hintereinander angeordneter, durchbrochener, durch Flüssigkeit hindurchbewegter Metallscheiben. Eicher Hütten-Verein Metz & Cie., Eich, Luxemburg. 2. 3. 04.

12i. 176369. Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure und dergl. R. Evers, Förde b. Grevenbrück. 15. 3. 04.

12i. 176370. Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure. C. W. Grosse-Leege, Billancourt, Seine. 16. 3. 05.

21f. 176420. Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtelektroden aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und Zusätzen von Magnesia, Kalk, Ton oder dergl. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. 7. 8. 02.

21f. 176425. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Pat. 137507. Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg. 17. 2. 06.

21h. 176439. Verfahren zur Herstellung von elektrisch beheizten Oefen, Platten und dergl. mit in die Masse des Heizkörpers eingebettetem Heizwiderstand. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 10. 8. 05.

21h. 176440. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von elektrischen Heizkörpern in Form von Platten oder dergl. mit in den Heizkörper ein-

gebettetem Heizwiderstand gemäss Patent 176439; Zus. z. Pat. 176439. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 28. 12. 05.

21h. 176455. Elektrischer Induktionsofen nach Patent 126606; Zus. z. Pat. 126606. Metallurgiska Patentaktiebolaget, Stockholm. 1. 7. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in der Schweiz vom 11. 7. 04 anerkannt.)

40a. 176456. Verfahren zum Entzinnen von Weissblechabfällen mittels Chlor. Th. Goldschmidt. Offene Handelsgesellschaft, Essen, Ruhr. 10. 3. 05.

40a. 176457. Verfahren zur Erzielung von schwer rostendem Eisenblech bei dem Entzinnen von Weissblechabfällen unter Benutzung des trockenen Chlorierungsverfahrens mit nachfolgender Waschung. Th. Goldschmidt, Offene Handelsgesellschaft, Essen, Ruhr. 15. 3. 05.

40b. 176279. Verfahren zur Herstellung von Metall-Legierungen. F. Dannert, Berlin. 6. 5. 05.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 1. September 1906, Einspruchsfrist bis 1. November 1906.

Kl. 21b. Th. A. Edison, Llewellyn-Park (V. St. A.). Nickelsauerstoffverbindungen enthaltende wirksame Masse für positive Sammlerelektroden: Nickelsauerstoffverbindungen enthaltende und mit besser leitenden Stoffen versetzte wirksame Masse für positive Polelektroden von alkalischen Sammlern, gekennzeichnet durch die Beimischung von Wismuthydroxyd, die entweder gleichzeitig mit der Fällung der Nickelmasse oder nach deren Herstellung erfolgt ist.

Kl. 21b. Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm (als Rechtsnachfolgerin des E. W. Jungner in Kneippbaden). Wirksame Masse für elektrische Sammler. Die Kohlenstückchen der bekannten, aus schlecht leitenden Metalloxyden und zugemischten Kohlestückchen bestehenden wirksamen Masse sind mit einem vom Elektrolyten unangreifbaren, galvanischen Metallüberzug, vorzugsweise Nickel, versehen, um den Leitungswiderstand zu vermindern.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate vom Datum der Veröffentlichung an in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 15. August 1906:

1905.

14995. Johnson (Badische Anilin- und Sodafabrik). Methode zur Erzeugung eines langen, haltbaren Lichtbogens.

24849. Harris. Ozonisator.

1906.

1804. Haigh, Wheeler & Appleyard. Methode zur Herstellung nicht leitender Stoffe, die wasser- und säurefest sind.

1926. Edison. Verfahren zur Darstellnng von Metallkörpern, die als aktives Material in alkalischen Akkumulatoren dienen sollen. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 30. 3. 05.)

Vom 22. August 1906:

1905.

16298. Forbes. Präpariertes Carbid für Lampen, Generatoren u. s. w.

23889. Cooper (Kleve & Co.). Automatische Stromunterbrechung für elektrische Oefen u. s. w. bei einer bestimmten Temperatur.

25371. Boult (Brown). Behandlung von sulfidischen und anderen Erzen.

1906.

516. W. A. S. Bensen & Co. und Leaver. Apparat für Elektroplattierung.

8457. Rivers. Elektrisches Heizelement oder Widerstand.

9008. Nitritfabrik Ges. Verfahren zur Darstellung von Formiaten. (Datum nach internationalem Uebereinkommen festgesetzt, 15. 4. 05.)

10303. Imbert. Verfahren zur Behandlung von sulfidischen *Zn*- und *Pb*-Erzen.

17987. Borel & Dénéréaz. Akkumulator.

Vom 29. August 1906:

1299. Conedera. Reinigung von $Cu\,SO_4$ von Eisensalz und eine direkte Extraktionsmethode von $Cu\,SO_4$ aus Erz. (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 19. 2. 05.)

2811. Gardner (Brémant). Elektrischer Apparat zur schnellen Erwärmung oder Erhitzung und Verteilung von Flüssigkeiten.

4219. Johnson (Badische Anilin- und Sodafabrik). Darstellung von Nitriten.

14062. Siemens & Halske-A.-G. Prozess zur Darstellung von technisch reinem, duktilem Tantal.

18435. Pauling. Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen (für Salpetersäure).

18574. Gathy. Prozess zu Extraktionen von *Cu* und *Pb* aus ihren Erzen oder natürlichen Verbindungen.

18729. Wingren. Elektrischer Ofen.

Vom 5. September 1906:

1905.

10943. Mac Ivor und Fradd. Prozess zur Extraktion von Zink aus Erzen.

17449. Chance. Prozess zur Reinigung von Metall.

17839. Blackmore und Howard. Behandlung von pyritischen Erzen, enthaltend Gold, Silber und andere wertvolle Metalle.

1906.

7869. Pauling. Verfahren zur Herstellung von Starkstromlichtbogen (Salpetersäure).

10157. Hartenstein. Verfahren zur Erreichung und Aufrechterhaltung hoher Temperaturen bei der Darstellung von Calciumcarbid u. s. w.

10158. Hartenstein. Carbid.

10160. Hartenstein. Carbid.

12599. Löten von Aluminium und seinen Legierungen und Lot dazu.

16612. Heinrici. Verfahren zur Darstellung einer haltbaren H_2O_2-Lösung.

TAGESNEUIGKEITEN.

Unter der Firma Metallurgiska Aktiebolaget wurde nach der „Frankf. Ztg." in Schweden eine neue Gesellschaft für Stahlfabrikation auf elektrischem Wege nach dem Verfahren Gröndal und Kjellin gegründet. Es werden grosse Anlagen für eine Jahresproduktion von 500000 Tonnen in Göteborg unter Ausbeutung der Trollhätta-Wasserfälle und in Norrköping errichtet werden.

BÜCHERSCHAU.

Repetitorium der Chemie, namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten. Von Prof. Dr. Carl Arnold-Hannover. XII u. 688 Seiten. Verlag von Leopold Voss, Hamburg und Leipzig 1906.

Das hier angekündigte Buch gehört zu den verhältnismässig wenigen, die trotz der Uebermittelung eines sehr umfangreichen empirischen Materiales die Lehren der modernen Chemie in weitgehendster Weise berücksichtigen. Wir haben schon früher gelegentlich älterer Auflagen und verwandter Werke desselben Verfassers hervorheben können, dass sich hier die alte und die moderne Chemie in einer Person aufs glücklichste vereinigen. Die grosse Anzahl von Auflagen beweist zudem, welche Beliebtheit sich das Buch bereits erworben hat, und so darf es bei diesem kurzen Hinweis auf die erfreuliche Neuerscheinung bewenden. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Niederschläge (Galvanoplastik und Galvanostegie). G. Langbein. 6. Aufl. 595 S. Verlag von J. Klinkhardt, Leipzig. Preis broch. 9 Mk., geb. 10 Mk.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XI. Bd., 3. Heft. Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse) von W. Herz. Verlag von Enke, Stuttgart. 144 S.

L'Electricité à l'Exposition de Liège 1905. J. A. Montpellier. Verlag von Dunod, Paris, und Ramlot, Brüssel. 506 S. mit 238 Fig. Preis 18 Frs.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

Die Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Bremen, sandte uns einen Prospekt über mit Kryptol geheizte Zimmeröfen, Laboratoriumsöfen, Wärmplatten u. s. w.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft sandte uns eine Broschüre über den Diffuser für indirekte Beleuchtung. Es handelt sich um einen über der Lampe liegenden Reflexionsschirm, der nicht gerade oder nach unten konkav ist, wie bisher, sondern konvex und mit konzentrischen Ringen versehen. Eine Figur zeigt die starke Wirkung.

Die optische Werkstatt von Carl Zeiss in Jena sandte uns eine kleine Broschüre über Mikroskopische Beobachtungen bei höheren Temperaturen; sie behandelt Mikroskope mit Gasheizkondensor und Luftkühlvorrichtung. Die Heizmikroskope sind auf der Naturforscherversammlung in Stuttgart ausgestellt.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Danzig. Dr. A. Kalähne-Heidelberg wurde als Dozent für Physik berufen und erhielt den Titel Professor.

Frankfurt a. M. Das königliche Institut für experimentelle Therapie ernannte Dr. L. Darmstaedter-Berlin, Mitbegründer der chemischen Fabrik Benno Jaffé & Darmstaedter, zum ordentlichen Ehrenmitglied.

Graz. Hofrat Prof. Dr. Z. H. Skraup, o. Professor der allgemeinen und Experimentalchemie, erhielt einen Ruf nach Wien an Stelle des in den Ruhestand getretenen Prof. Dr. A. Lieben. — Professor v. Ettingshausen wurde zum Hofrat ernannt.

Lemberg (Technische Hochschule). Privatdozent Dr. Godlewsky (Physik) wurde zum Professor ernannt.

München (Universität). Prof. Dr. A. Sommerfeld-Aachen wurde zum o. Professor für theoretische Physik ernannt. Gleichzeitig wird er Konservator der mathematisch-physikalischen staatlichen Sammlungen.

Paris. Professor Riban tritt in den Ruhestand; an seine Stelle tritt Professor P. Lebeau als Dozent für anorganische, G. Urbain als Dozent für analytische Chemie. — Zum Direktor des Laboratoire d'Enseignement et de recherches chimiques an der Faculté des sciences wurde L. Ouvraro ernannt. — Der Direktor der Pharmacie centrale des hôpitaux civils in Paris L. Prunier starb im Alter von 65 Jahren. (Chemiker-Zeitung.) — Die Association des Industriels de France contre les accidents du travail hat eine Prämie von 8000 Fr. ausgesetzt für Batterieen oder Akkumulatoren mit kleinem Gewicht und Volumen, grosser Leistungsfähigkeit und Ungefährlichkeit beim Betrieb und der Installation (Auskunft Paris, rue de Lutèce 3).

Prag (Technische Hochschule). Dr. Sigmund habilitierte sich für landwirtschaftliche Chemie, Dr. J. Burian für chemische Technologie.

Wien (Universität). Der berühmte Prof. Dr. Boltzmann (Physik) hat sich infolge eines akuten Nervenanfalles das Leben genommen; er ist 62 Jahre alt geworden; es braucht kaum hervorgehoben zu werden, ein wie schwerer Verlust das für die Wissenschaft ist. — (Technische Hochschule.) Dr. Erban habilitierte sich für landwirtschaftliche Chemie.

Vorlesungen über Elektrochemie und physikalische Chemie auf deutschsprachigen Hochschulen, W.-S. 1906/07 [1]).

(Fortsetzung von S. 664.)

Aachen (Technische Hochschule). Borchers: Hüttenkunde und Elektrometallurgie; metallurgisches und elektrometallurgisches Praktikum. — Classen: Elektroanalyse; elektrochemisches Praktikum; Darstellung von Chemikalien durch Elektrolyse; Galvanoplastik; wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrochemie. — Schenck: Physikalische Chemie.

Berlin (Technische Hochschule). v. Knorre: Elektrochemisches Laboratorium; allgemeine Elektrochemie und Anwendung der Elektrolyse in der chemischen Industrie. — Miethe: Spektralanalyse; Photographie. — Traube: Einleitung in die physikalische Chemie; physikalisch-chemische Uebungen; Radioaktivität und Elektronentheorie. — Arndt: Ausgewählte Teile der physikalischen Chemie; Kolloquium über physikalische Chemie. — Byk: Theoretische Photochemie. — Hinrichsen: Flüssige und feste Lösungen; chemische Atomistik. — Kühling: Stöchiometrie. — Krigar Menzel: Thermodynamik.

Berlin (Bergakademie). Wölbling: Experimente zur physikalischen Chemie. — Mehner: Einführung in die physikalische Chemie und Thermochemie. — Peters. Elektrometallurgie I; Uebungen in Elektrochemie und Elektrometallurgie.

Bonn (Universität). Laar: Photographie. — Rimbach: Theoretische Chemie; Uebungen in physikochemischen Messmethoden.

Clausthal (Bergakademie). Biltz: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie.

Czernowitz (Universität). —

Danzig (Technische Hochschule). Ruff: Elektrochemisches Laboratorium. — Bose: Physikalische Chemie.

Darmstadt (Technische Hochschule). Fritsch: Spektralanalyse. — Städel: Theoretische und physikalische Chemie. — Keppeler: Thermochemie. — Dieffenbach: Elektrochemie. — Dieffenbach und Neumann: Elektrochemisches Kolloquium; chemisches Praktikum für Elektrochemiker; elektrochemisches Praktikum. — Neumann: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie; ausgewählte Kapitel aus der technischen Elektrochemie.

Dresden (Technische Hochschule). F. Foerster: Theorie und technische Anwendung der Elektrochemie; physikalische Chemie II; Praktikum für Elektrochemie; grosses Praktikum für Elektrochemie und physikalische Chemie. — Foerster und Lottermoser: Physiko-chemisches Kolloquium. — Helm: Elektrodynamik. — Krone: Photographie. — Lottermoser: Analytische Chemie vom Standpunkt der Ionentheorie und des Massenwirkungsgesetzes. — Mollier: Thermodynamik. — Toepler: Ueber den Gaszustand, kinetische Gastheorie.

Freiberg (Bergakademie). Friedrich: Metallographie. — Schiffner: Elektrometallurgie.

Graz (Universität). R. Kremann: Angewandte und technische Elektrochemie; die theoretischen physiko-chemischen Grundlagen der analytischen Chemie; physiko-chemisches Praktikum. — Benndorf: Die modernen Anschauungen über das Wesen der Elektrizitätsleitung. — Streintz: Maasse und Messmethoden der Elektrizität.

Graz (Technische Hochschule). Streintz: Thermodynamik; Maasse und Messmethoden der Elektrizität.

Greifswald (Universität). Roth: Elektrochemie; Physikalisch-chemische Uebungen; physikalisch-chemisches Kolloquium.

Innsbruck (Universität). Brunner: Allgemeine Chemie; Uebungen; theoretische Anleitungen dazu.

Karlsruhe (Technische Hochschule). Engler: Theoretische Chemie. — Haber: Theoretische und technische Elektrochemie; angewandte physikalische Chemie (Gasreaktionen); physikalische Chemie I; physikalisch-chemisches Kolloquium; physikalisch-chemisches und elektrochemisches Praktikum.

Königsberg (Universität). Benrath: Theorie der chemischen Arbeitsmethoden; Einführung in die physikalische Chemie; Physikalisch-chemisches Praktikum.

München (Technische Hochschule). Schröter: Thermodynamik. — Muthmann: Anorganische und physikalische Chemie; elektrochemische Uebungen; Knoblauch: Anwendung der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Erscheinungen. — Hofer: Theoretische Elektrochemie.

Prag (Deutsche Universität). Ritter von Geitler: Elektrodynamik. — Rothmund: Theoretische und physikalische Chemie I; Theorie der photographischen Prozesse; Anleitung für wissenschaftliche Arbeiten.

Prag (Technische Hochschule). Gras: Photographie. — Storch: Physikalische Chemie I und II.

Rostock (Universität). Kümmell: Chemische Verwandtschaftslehre I; kleines physiko-chemisches Praktikum; Potentialtheorie.

Stuttgart (Technische Hochschule). Kauffmann: Physikalische Chemie. — Schmidt: Stöchiometrie. — Müller: Elektrochemie; Laboratorium für Elektrochemie und technische Chemie.

Wien (Universität). Mache: Ionen und Elektronen. — Przibram: Kinetische Gastheorie. — Wegscheider: Theoretische und physikalische Chemie; physikalisch-chemische Rechenübungen; Uebungen. — Pomeranz: Thermochemie I. — Billitzer: Technische Elektrochemie.

1) Wir bitten die Fachgenossen, die Zusendung von Vorlesungsverzeichnissen für S.-S. 1907 an Dr. H. Danneel, Friedrichshagen, am Ende dieses Semesters möglichst frühzeitig zu veranlassen. Red.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 28. September 1906. Nr. 39. (S. 725—736.)

ÜBER DIE BEZIEHUNG ZWISCHEN ELEKTROLYTISCHER DISSOCIATION UND DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE.

Von *Emil Baur.*

In einer Notiz gleichen Titels versuchte ich vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift [1]) wahrscheinlich zu machen, dass die Ionenkonzentrationen eines binären Elektrolyten in zwei Lösungsmitteln nach Herstellung des Verteilungsgleichgewichtes sich verhalten wie die dritten Potenzen der bezüglichen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Mangels geeigneter experimenteller Daten musste die Prüfung dieses Satzes damals dahingestellt bleiben. Von befreundeter Seite aufmerksam gemacht, kann ich heute darauf hinweisen, dass die inzwischen in der Zeitschr. f. physik. Chemie erschienenen ausgezeichneten Arbeiten P. Waldens „Ueber organische Lösungs- und Ionisierungsmittel" eine ziemlich bemerkenswerte Bestätigung des genannten Satzes liefern.

Es findet nämlich Walden in der zweiten seiner Abhandlungen [2]), dass bei gleichen Dissociationsgraden seines „Normalelektrolyten" (Tetraäthylammoniumjodid) die Dielektrizitätskonstanten ε sich umgekehrt wie die Kubikwurzeln aus den Verdünnungen v (oder gerade wie diejenigen aus den Konzentrationen) verhalten:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \sqrt[3]{\frac{v_2}{v_1}}.$$

Diese empirische Beziehung wird geprüft und bestätigt an 14 Lösungsmitteln für Dissociationsgrade von 0,47 bis 0,91 und Verdünnungen von 8 bis 4100 Litern.

Ferner stellt sich in der fünften Abhandlung [3]) heraus, dass die gesättigten Lösungen desselben Elektrolyten $[N(C_2H_5)_4J]$ in verschiedenen Lösungsmitteln gleich stark dissociiert sind. In 14 organischen Lösungsmitteln ergibt sich im Mittel der Dissociationsgrad $\alpha = 0{,}48$. Er schwankt zwischen 0,46 und 0,52, wenn man Methyl- und Aethylalkohol mit $\alpha = 0{,}40$ und $\alpha = 0{,}42$ ausnimmt.

Verknüpfen wir beide Sätze, so folgt, dass die Ionenkonzentrationen gesättigter Lösungen sich verhalten wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten. Nun aber stehen gesättigte Lösungen im Verteilungsgleichgewicht, sofern sich die Medien nicht mischen. Auch wenn sie mischbar sind, kann man die unvermischten gesättigten Lösungen insofern als im Verteilungsgleichgewicht befindlich ansehen, als sie Lösungen gleichen Dampfdruckes des Gelösten darstellen.

Wir können also dem Versuchsmateriale Waldens eine Bestätigung unseres Satzes entnehmen, allerdings zunächst nur auf gesättigte Lösungen bezogen. Wenn es erlaubt ist, dies Ergebnis sofort zu verallgemeinern, so können wir, rückwärts schliessend, aussagen, dass an der Trennungsfläche zweier dissociierender Medien, welche Elektrolyte aufgelöst enthalten, keine elektrische Doppelschicht existiert, welche auf spezifische Teilungskoëffizienten der Ionen zurückzuführen wäre. Es ist wahrscheinlich, dass die besondere chemische Natur der ionisierten Stoffe, welche spezifische Teilungskoëffizienten verlangen würde, durch die ungeheuren elektrischen Ladungen der Ionen gänzlich verdeckt wird.

Elektrische Beladungen an der Grenzfläche zweier Medien treten in Erscheinung bei der elektrischen Kataphorese, im Kapillarelektrometer aus Wasser und Benzol [1]), in den Muskelströmen, soweit in diesen „diphasische elektromotorische Kräfte" [2]) zur Wirkung kommen. Zu ihrer Erklärung hat man dann wohl zurückzugreifen auf den Satz von Gibbs, wonach diejenigen Stoffe sich in der Oberfläche konzentrieren, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. In wässerigen Lösungen haben diese Eigenschaft namentlich Wasserstoffion und noch mehr Hydroxylion, an denen daher vornehmlich das Bestreben hervortritt, in die Oberfläche zu gehen.

Als eine Konsequenz des Wegfallens spezifischer Ionenteilungskoëffizienten findet man, dass die elektrolytischen Lösungstensionen P_1 und P_2 eines Metalles M in zwei Lösungsmitteln sich verhalten wie die dritten Potenzen der bezüglichen Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2. Es ist nämlich:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)^3,$$

1) Z. f. Elektroch. **11**, 936 (1905).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 229 (1906).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 707 (1906).

1) Vergl. F. von Lerch, Oberflächenspannung und Doppelschicht in der Genzfläche zweier Lösungsmittel. Drud. Ann. **9**, 434 bis 441 (1902).
2) Vergl. Max Cremer, Ueber die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasigen Elektrolytketten. Zeitschr. f. Biol. **29**, 562 bis 608 (1906).

wo C_1 und C_2 die Konzentrationen der Kationen eines binären Salzes MS bedeuten, das in den beiden Lösungsmitteln nach Maassgabe des Verteilungsgleichgewichtes gelöst ist.

Die Beziehung $\frac{P_1}{P_2} = \frac{C_1}{C_2}$ wird in einer soeben erschienenen Abhandlung von E. Abel[1]) in der etwas anderen, aber inhaltlich gleichbedeutenden Form entwickelt:

$$P_2 = P_1 \sqrt{\frac{K_2}{K_1} k},$$

wo K_1 und K_2 die bezüglichen elektrolytischen Dissociationskonstanten in den beiden Lösungsmitteln und k den Verteilungskoëffizienten des ungespaltenen Salzes MS bedeuten. Es wird daran die Bemerkung geknüpft, dass das Bestehen dieser Beziehung eine Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstensionen P_1 und P_2 vom Anion des gelösten Salzes MS involvieren würde, welche experimentell ausgeschlossen ist.

Diese Folgerung dürfte nun zwar unzutreffend sein, wohl aber ergibt sich, dass von den vier Grössen L_1, L_2, K_1, K_2 — es bedeuten L_1 und L_2 die Löslichkeiten und K_1 und K_2 die elektrolytischen Dissociationskonstanten des Salzes MS in den beiden Lösungsmitteln — die vierte mitbestimmt ist, wenn über drei unter ihnen verfügt worden ist.

Weiterhin folgt aus:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)^3,$$

dass die elektrolytischen Lösungstensionen aller Metalle beim Uebergang von einem Lösungsmittel zum anderen in demselben Verhältnis wachsen oder abnehmen. Damit treffen wir auf eine von Sackur[1]) gelegentlich geäusserte Vermutung, welche von ihm an Versuchsdaten von Carrara und d'Agostini[2]) auch zu prüfen unternommen wurde, eine Prüfung, die allerdings wegen anderweitiger Schwierigkeiten zunächst nicht erfolgreich durchführbar erscheint.

(Eingegangen: 25. August.)

1) Zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nichtwässerigen einphasigen Systemen, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 612 (1906).

1) Z. f. Elektroch. **11**, 386 (1905).
2) Gazz. chim. ital. **35**, I, 132 (1905); Ref. Z. f. Elektroch. **11**, 386 (1905).

ÜBER AMALGAMPOTENTIALE.

Von *A. Sucheni*.

(Aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.).

Haber und Sack[1]) haben vor vier Jahren in dieser Zeitschrift über Potentiale von Natriumamalgamen berichtet, und Haber[2]) hat im Anschluss daran theoretische Gesichtspunkte entwickelt. Danach hat Reuter[1]) unter Leitung von Haber die Kaliumamalgame auf ihr elektromotorisches Verhalten untersucht Im Anschluss an diese Studien habe ich auf Vorschlag von Herrn Professor Haber die Thalliumamalgame, die von anderen Gesichtspunkten aus durch Niclès[2]), Carstanjen[3]), Regnault[4]), Humphreys[5]), Tammann[6]) und durch Kurnakow und Puschin[7]) studiert worden waren, in elektromotorischer Hinsicht untersucht.

Fig. 276.

Von diesen älteren Arbeiten kommt für den Zweck der vorliegenden Untersuchung wesentlich die Erstarrungskurve in Betracht, die Kurnakow und Puschin von den Thalliumamalgamen aufgenommen haben. Sie ist in Fig. 276 reproduziert und zeigt zwei eutektische und einen dystektischen Punkt, letzteren entsprechend der Verbindung $TlHg_2$. Weiter ist zu bemerken, dass nach Tammanns Versuchen

1) Z. f. Elektroch. **8**, 245 (1902) und Z. f. anorg. Chemie **34**, 286 (1903).
2) Z. f. Elektroch. **8**, 541 (1902).

1) Z. f. Elektroch. **8**, 801 (1902).
2) Journ. de pharm. et de chim. [4] **4**, 127 (1866).
3) Journ. f. prakt. Chemie **102**, 65 (1867).
4) Compt. rend. **64**, 611 (1867); Bull. Soc. Chim. [2] **8**, 169.
5) Journ. Chem. Soc. **69**, 1679 (1896).
6) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 443 (1889).
7) Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 565 (1901); **34**, 856 (1902). Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 86 (1902) [Ref. Centr. **1**, 562 (1902)].

die Thalliumamalgame mit sehr niedrigem Thalliumgehalt (< 0,5 % *Tl*) normale Gefrierpunktsdepression zeigen, welche die Vermutung begründen, dass aus ihnen Quecksilber beim Erstarren ausfriert.

Die Absicht der Versuche ging darauf hinaus, festzustellen, ob sich bei den Thalliumamalgamen ähnliche Beziehungen zwischen EMK und Thalliumgehalt, wie bei den Natrium- und Kaliumlegierungen zeigen. Es ergab sich ein wesentlicher Unterschied. Während arme Alkalimetallamalgame ebenso wie Bleinatrium und Zinnnatrium Deckschichten bilden, verhalten sich arme Thalliumamalgame in festem Zustande elektromotorisch fast genau so, wie in flüssigem, so dass eine homogene, feste Phase (Mischkristalle) angenommen werden muss.

Diese Beobachtungen treten mit Tammanns Ergebnissen nicht in Widerspruch, da abwärts von 0,5 % *Tl* die Verhältnisse nicht näher untersucht wurden. Dagegen sind die Resultate nicht ohne weiteres in allen Stücken mit denen von Kurnakow und Puschin zu vereinigen. Indessen lassen sich auch hier mögliche Erklärungen finden, die später besprochen werden.

Anordnung der Versuche.

Die Potentiale von Thalliumamalgamen wurden in Gläsern, wie sie Fig. 277 darstellt, gegen die Dezinormalelektrode gemessen. Flüssige Thalliumamalgame brachte ich in ein Reagenzglas ein, welches eine 0,1 normale Chlorkaliumlösung, gesättigt an Thallochlorid, enthielt. In das Amalgam tauchte ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, welcher als Zuleitungsdraht diente (Fig. 278). Zur Verbindung mit der Dezinormalelektrode dienten zwei Heber mit 0,1 normaler Chlorkaliumlösung und ein mit demselben Elektrolyten gefülltes Zwischengefäss. Die Anordnung war in einem Thermostaten untergebracht, der auf 37° C. gehalten wurde.

Eine Anzahl Amalgame wurden durch Vermischen gewogener Mengen beider Bestandteile bereitet und diese Gemische zwischen den nacheinander folgenden Potentialmessungen stufenweise mit entsprechenden Mengen Quecksilber verdünnt, welches ich aus einer geeichten Pipette, die 1 ccm Inhalt hatte und in Hundertstel geteilt war, durch den Trichter *c* (Fig. 277) zufliessen liess.

Zur Potentialmessung mittels der Kompensationsmethode benutzte ich ein Lippmannsches Elektrometer hoher Form.

Amalgame bis ungefähr 25 % *Tl* lassen sich leicht durch Mischen von Thallium mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur bereiten. Reichere Amalgame lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur so langsam erzeugen, dass dabei leicht Oxydation des Thalliums eintritt. Deshalb bereitete ich dieselben unter Wasser bei mässiger Erwärmung.

Die thalliumreichen festen Amalgame schliesslich werden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Paraffin in kleinen Glasröhren von der Form, wie sie Fig. 278 zeigt, bereitet, die nach Einschmelzen eines Drahtes am offenen Ende direkt zur Messung benutzt wurden. Unmittelbar vor der Potentialmessung wurde das untere Glasende abgebrochen, so dass die in Fig. 278 ersichtliche Anordnung entstand.

Zur Kontrolle des Prozentgehaltes analysierte ich in mehreren Fällen die Amalgame, und

Fig. 277. Fig. 278.

zwar besonders dann, wenn die Zusammensetzung in der Nähe charakteristischer Punkte der Potentialkurve lag.

Zur Analyse verwendete ich eine Methode, welche ich im Anschluss an eine Angabe in Classens „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie" ausgebildet habe.

Sie besteht in der Titrierung einer verdünnten Lösung des Thallosulfates mit Kaliumpermanganatlösung unter Zufügung von Salzsäure. Die Gegenwart von Thallochlorür ist zur Erkennung des Endpunktes unentbehrlich; anderseits löst sich Thallium aus dem Amalgam durch *HCl* sehr schwer. Deshalb bringt man Thallium mittels der Schwefelsäure in Lösung. Die Lösung erfolgt leicht, wenn man ein Gemisch aus etwa

gleichen Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser benutzt und mässig erwärmt. Gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure wirkt sehr langsam, auch beim Erwärmen, zu starke Säure greift Quecksilber an, was man an einer dunklen Trübung der Lösung (Entstehen von HgS und S) und an starkem Geruch nach Schwefeldioxyd erkennt.

Nach dem Lösen verdünnt man unter Zusatz von HCl mit Wasser so weit, dass 0,5 g Tl auf 0,5 Liter Lösung kommen, und titriert mit Kaliumpermanganatlösung. Ich benutzte eine Titerlösung, von welcher 1 ccm 0,00482 g Thallium entsprach. Nach Beendigung der Titration wurde die Lösung mit Natriumbisulfit reduziert, 40 Minuten zur Verjagung des überschüssigen Schwefeldioxydes gekocht und erneut titriert, wobei übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, wenn die Bestimmungen fehlerfrei ausgeführt waren.

Bedingung für die Erreichung einer scharfen Grenze bei der Titration ist die Anwesenheit einer genügenden Menge Salzsäure. Auch empfiehlt es sich, die zu titrierende Lösung vorher schwach zu erwärmen.

a) Messungen bei $+37^0$ C.

Die Potentialwerte, welche in folgendem angegeben sind, stellen das Mittel aus mehreren Reihen dar, in welchen die ganze Serie der Amalgame von $0\,^0/_0$ Tl bis $100\,^0/_0$ Tl durchgemessen wurde. Die einzelnen Werte für denselben Thalliumgehalt differierten in den verschiedenen Reihen voneinander gewöhnlich um 0,001 bis 0,004 Volt.

Gewichtsprozente Tl	Atomprozente Tl	EMK gegen Dezinormalelektrode in Millivolt	Gewichtsprozente Tl	Atomprozente Tl	EMK gegen Dezinormalelektrode in Millivolt
0,00	0,00	2	17,44	17,17	791
0,085	0,083	611	22,26	21,94	801
0,095	0,c93	615	25,01	24,66	806
0,113	0,111	618	26,66	26,30	810
0,13	0,127	622	28,53	28,15	812
0,15	0,147	626	30,72	30,33	815
0,20	0,196	634	33,23	32,83	819
0,33	0,325	646	34,64	34 22	821
0,45	0,444	661	36,18	35,74	822
0,73	0,721	673	37,87	37,43	824
3,31	3,25	719	39,74	39,30	825
3,91	3,76	726	41,78	41,33	827
4,77	4,69	734	44,05	43,59	829
7,13	7,01	750	49,64	49,17	830
14,34	14,11	780			

Bis $100\,^0/_0$ Tl bleibt der Wert 830 gleich.

Wenn man die Gewichtsprozente von Thallium als Abscissen und die Werte der Kräfte als Ordinaten wählt, so lässt sich die Abhängigkeit der EMK von dem Prozentgehalte in Gestalt der in Fig. 279 abgebildeten Kurve darstellen.

Fig. 279.

Aus den Messungen ergeben sich folgende Schlüsse:

Von 0 (Atom) $^0/_0$ Tl bis etwa 43 (Atom) $^0/_0$ Tl steigt die Kurve kontinuierlich. Folglich sind die Legierungen in diesem Gebiete einphasige Gebilde. Solche können bei Zugrundelegung der Auffassung, dass $TlHg_2$ die einzige definierte Verbindung der Metalle darstellt, bis zu $33\,^1/_3$ Atomprozenten Thallium nur aus Mischungen von $TlHg_2$ mit Hg bestehen. Zugleich folgt daraus, dass diese beiden Stoffe bei 37^0 in allen Verhältnissen mischbar sind. Von $33\,^1/_3$ Atomprozenten Thallium bis $44\,^0/_0$ Tl müssen homogene flüssige Gemische von Thallium mit $TlHg_2$ angenommen werden.

Kurnakow und Puschin finden im Einklang damit alle Amalgame bis etwa 43 Atomprozent Tl bei 37^0 flüssig. Wenn man im Diagramm von Kurnakow und Puschin längs der Temperaturlinie von 37^0 von kleinen zu grossen Tl-Gehalten fortschreitet, so kommt man bei etwa 43 Atomprozenten Tl von dem Gebiete der flüssigen Amalgame in dasjenige breiförmiger Gemenge aus Thallium und gesättigter Lösung von Thallium in $TlHg_2$. Sobald man diese Grenze überschreitet, wird die Potentialkurve, entsprechend dem zweiphasigen Zustand des Amalgams, eine horizontale gerade Linie. Der Punkt, wo die Kurve in eine gerade Linie übergeht, ist mittels der elektrischen Messung allerdings schwer genau bestimmbar, da die Kurve schon vorher sehr schwache Krümmung hat.

Die EMK bleibt, wie man aus den Messungen erkennt, von dem Punkte an, wo die Potentialkurve horizontal wird, bis zu reinem Thallium konstant. Daraus folgt, dass Thallium in allen diesen Amalgamen, die über 43 Atomprozent *Tl* enthalten, als selbständige Phase gegenwärtig ist, und dass Thallium die Verbindung $TlHg_2$ nicht merklich löst. Denn eine Löslichkeit von $TlHg_2$ in *Tl* würde bedingen, dass in der Nähe des reinen Thalliums ein Anstieg der EMK entsprechend einer v. Türinschen[1]) Konzentrationskette einträte. Die andere Phase besteht aus der bei 37° an Thallium gesättigten, flüssigen Verbindung $TlHg_2$.

Die Potentiale sind in der ganzen Mischungsreihe bestimmt, einerseits durch den stets gleich bleibenden osmotischen Druck der Thalloionen, anderseits im Gebiet von 33% *Tl* aufwärts vom Lösungsdruck des Thalliums, der zunächst unter dem Werte für reines *Tl* ist, solange wir an *Tl* ungesättigtes $TlHg_2$ vor uns haben, und den Normalwert erreicht, sobald bei etwa 43 Atomprozent reines *Tl* als feste Phase auftritt.

Im Gebiet unter 33% *Tl* ist die Gleichung:

$$TlHg_2 + E \oplus \rightleftarrows Tl^{\cdot} + 2\,Hg$$

maassgebend, welcher der Ausdruck:

$$E = RT \ln \frac{P}{p_{Tl}}$$

entspricht. Hier ist *P* eine Funktion des Mischungsverhältnisses von *Hg* und $TlHg_2$, deren Wert schon bei wenigen Atomprozenten $TlHg_2$ ziemlich nahe am Lösungsdruck des reinen Thalliums liegt.

b) Messungen bei 0° C.

Es erschien wertvoll, die Amalgame bei tieferer Temperatur zu studieren, um zu ermitteln, zu was für Gebilden sie erstarrten. Der einfachste Fall war gegeben, wenn beim Erstarren der Gemische von mehr als 33 1/3 Atomprozent *Tl* die Stoffe $TlHg_2$ und *Tl*, hingegen beim Erstarren der Gemische von weniger als 33 1/3 Atomprozent *Tl* die Stoffe $TlHg_2$ und *Hg* als selbständige Phasen auftraten. In diesem Falle mussten sich zwei horizontale Teile der Potentialkurve zeigen: der eine von kleinen Thalliumgehalten beginnend und bis 33 1/3 % *Tl* reichend, der andere von 33 1/3 % *Tl* bis 100% *Tl* reichend. Zwischen beiden musste bei 33 1/3 % *Tl* ein Sprung liegen, dessen Grösse durch die freie Energie der Vereinigung von festem Thallium mit festem Quecksilber zu festem $TlHg_2$ bestimmt ist, wie dies von Haber (l. c.) an anderen Fällen erläutert worden ist. Trat zugleich Deckschichtenbildung auf, so musste ein noch grösserer Sprung im Potential erwartet werden. Die Beobachtungen, die in folgendem tabellarisch zusammengefasst sind, zeigen nun keine Spur eines solchen Sprunges.

Gewichtsprozente *Tl*	Atomprozente *Tl*	EMK gegen Dezinormalelektrode in Millivolt	Gewichtsprozente *Tl*	Atomprozente *Tl*	EMK gegen Dezinormalelektrode in Millivolt
50,13	49,66	820	33,00	32,60	819,5
45,78	45,32	820	32,21	31,81	819,5
42,13	41,68	820	28,82	28,44	816
39,12	36,68	820	27,40	27,03	816
36,52	36,08	820	24,91	24,56	790
34,22	33,80	820	21,54	21,22	782

Aus diesen Zahlen geht zunächst mit voller Schärfe hervor, dass das Gebiet von 33 1/3 % *Tl* bis 50% *Tl* durch horizontalen Verlauf der Potentialkurve gekennzeichnet ist. Es ist also klar, dass $TlHg_2$ und *Tl* auch in diesem Gebiet, wie Kochsalz und Wasser, erstarren, ohne feste Lösungen oder Mischkristalle zu bilden. Da dasselbe zuvor bei 37° von dem Gebiet von 45% *Tl* bis 100% *Tl* nachgewiesen war, so folgt, dass Thallium und die Verbindung $TlHg_2$ beim Erstarren nichts als Gemenge der beiden Komponenten liefern.

Weiter zeigt sich, wie bereits erwähnt, keine Spur eines Sprunges bei 33 1/3 % *Tl*. Dies ist nur möglich, wenn die Amalgame, die ärmer als 33 1/3 % *Tl* sind, nach dem Erstarren Lösungen darstellen, die kein Quecksilber als selbständige Phase enthalten Denn denken wir uns ein festes Amalgam, das etwas mehr als 33 1/3 % *Tl* enthält, mit einem solchen, das etwas weniger als 33 1/3 % *Tl* enthält, zu einer Zelle vereinigt, so kann diese Zelle nur dann die EMK von annähernd 0 Volt haben, wenn das Quecksilber in dem Thalliumamalgam mit weniger als 33 1/3 % *Tl* so weit verdünnt ist, dass sein Dampfdruck annähernd gleich dem Dampfdruck ist, den es über einem Gemenge von Thallium und $TlHg_2$ besitzt. Es folgt also, dass $TlHg_2$ mit Thallium gar nicht in festem Zustande mischbar ist, während die feste Verbindung $TlHg_2$ mit festem Quecksilber mischbar ist.

Bei weniger als 25% *Tl* sind diese Mischungen flüssig. Um also die Eigenschaften in festem Zustande weiter zu verfolgen, musste eine noch tiefere Temperatur herausgezogen werden. Als solche wurde die Temperatur von —80° C. gewählt.

c) Messungen bei —80° C.

Nach Kurnakow und Puschin liegt der niedrigste Erstarrungspunkt der Thalliumamalgame bei —60° C. Ein Brei aus festem Kohlendioxyd und Aethyläther hat bekanntlich eine Temperatur, welche gegen —80° C. liegt.

Ich brachte eine solche Mischung in ein ziemlich hohes Becherglas ein, das, von Watte umgeben, in einem anderen Becherglase stand, welches sich in einem mit Holzspänen gefüllten

---

1) Z. f. physik. Chemie **5**, 340 (1890) und **7**, 221, (1891); vergl. Haber, ebenda **41**, 403 (1902).

Holzkasten befand. In jener Kältemischung wurden nur die Amalgame, welche weniger als 50% *Tl* enthalten, untersucht.

Als Elektrolyt benutzte ich Methylalkohol, welcher mit Thallochlorür gesättigt wurde. Die Amalgame wurden flüssig in das leere Reagenzglas gebracht, die Elektrode (Fig. 278) eingetaucht und das Ganze festgefroren. Dabei wurde ein trockener Kohlendioxydstrom in das Reagenzglas geleitet, um Bildung von Eis aus Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Der Elektrolyt wurde in einem besonderen Glase auf — 80° C. vorgekühlt und dann zu dem gefrorenen Amalgame gegossen. Die Dezinormalelektrode und das Zwischengefäss befanden sich bei gewöhnlicher Temperatur. Der Heber, welcher das Zwischengefäss mit dem Amalgam verband, war mit der gesättigten Lösung von Thallochlorür in Methylalkohol gefüllt. Um das Amalgam mit Quecksilber zu verdünnen, wurde jeweils der Elektrolyt ausgegossen, Reste desselben durch einen trockenen Kohlendioxydstrom verdampft, Quecksilber in bestimmter Menge aus der geteilten Pipette zugetropft und das Ganze erneut bei — 80° C. festgefroren. Dann wurde wieder Elektrolyt zugefügt und erneut gemessen.

Fig. 280.

Ich habe drei Reihen von Messungen ausgeführt. Die gefundenen Voltzahlen zeigten für Amalgame gleichen Gehaltes bei erheblichem Thalliumgehalt Verschiedenheiten bis 0,02 Volt, bei geringem Thalliumgehalt bis 0,05 Volt. Die Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle gegeben (Fig. 280).

Gewichtsprozente *Tl*	Atomprozente *Tl*	EMK gegen Dezinormalelektrode in Millivolt	Gewichtsprozente *Tl*	Atomprozente *Tl*	EMK gegen Dezinormalelektrode in Millivolt
0,1	0,1	702	21,00	20,69	802
0,23	0,23	745	25,67	25,32	805
2,25	2,21	767	28,70	28,32	807
4,65	4,57	773	32,52	32,12	810
9,54	9,38	788	37,75	37,31	814
14,34	14,11	794	49,75	49,28	819

Bemerkenswert ist, dass alle Amalgame während der Messung zuerst in ihrer Kraft gegen die Dezinormalelektrode steigen, dann konstant werden und nach einiger Zeit fallen. Diese Erscheinung ist bei armen Amalgamen in hohem Grade ausgeprägt. Die konstanten Werte sind in die Tabelle aufgenommen.

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 280) geht hervor, dass das ganze Gebiet vom Potentialwerte der Verbindung $TlHg_2$ bis zum Potentialwerte des Quecksilbers eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen nach der Erstarrung darstellt. Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch gestützt.

Berührt man die Amalgamelektrode bei —80° mit einem Stück festen Quecksilbers, so fällt die Kraft alsbald fast zum Potentialwerte des Quecksilbers. Nach der Entfernung des berührenden Quecksilbers steigt sie wieder an.

Wird also z. B. ein Amalgam mit 25% *Tl* bei gewöhnlicher Temperatur mit der fünffachen Menge von Quecksilber versetzt und dann auf —80° gebracht, so zeigt es sich nur um etwa 25 Millivolt niedriger in seiner Kraft als zuvor. Berührt man aber das feste 25 prozentige Amalgam mit einem Stück festen Quecksilbers, das bei weitem nicht ein so hohes Vielfaches seines Gewichtes darstellt, so fällt sein Potential sofort um einen ganz unvergleichlich grösseren Betrag. Daraus geht offenbar hervor, dass festes Quecksilber kein selbständiger Bestandteil des erstarrten fünfprozentigen Amalgams ist. Dasselbe gilt für die ganze Reihe der Amalgame von kleinen Thalliumgehalten bis 33⅓% *Tl*.

Es ist nun unmöglich, dieses Resultat mit jenem von Kurnakow und Puschin zu vereinigen, nach denen bei 8,34 Atomprozent *Tl* ein eutektischer Punkt sich befindet. Es ist entweder denkbar, dass dieser Punkt einer besonders tief schmelzenden Verbindung entspricht, welche annähernd die Zusammensetzung $TlHg_{11}$ haben müsste, oder dass die plötzliche Erstarrung, die bei der hier benutzten Versuchsweise eintrat, Mischkristalle als metastabile Gebilde lieferte, die bei langsamer Abkühlung nicht auftreten. Es könnte dann etwa das Fallen der Potentiale beim Zuwarten, das zuvor erwähnt wurde, von einer Umwandlung der Mischkristalle herrühren.

Versuche, die Erstarrungs- und Schmelzgeschwindigkeit der Amalgame mit 7% und

5,8% *Tl*, die als Beispiele herausgegriffen wurden, näher zu studieren, blieben ohne sicheres Ergebnis.

Die Konstanz der Temperatur im zeitlichen Vorgang des Schmelzens oder Erstarrens, die ein eutektisches Gemisch kennzeichnet, wurde nicht beobachtet. Doch waren die Beobachtungen vielleicht nicht genau genug, um es erkennen zu lassen, so dass auf Grund dieser Beobachtungen die Frage, ob der Punkt bei 8,34% *Tl* in der Kurve von Kurnakow und Puschin kein eutektischer ist, nicht entschieden werden kann. Die Beobachtungen wurden so ausgeführt, dass ein Thermoelement aus Eisen und Konstantan in einem Glasröhrchen mit dünnem Boden in etwa 15 g Amalgam eingefroren und dann die Kurve des Temperaturanstieges mit der Zeit als Variable aufgenommen wurde, nachdem das Gefäss mit dem Amalgam aus dem Kältebade herausgehoben war. Beim gleichen Vorgehen unter Benutzung reinen Quecksilbers war dessen Schmelzpunkt durch ein 10 Minuten langes Konstantbleiben der Temperatur scharf gekennzeichnet. Bei den studierten Amalgamen zeigte sich eine solche konstante Strecke nicht.

Zur weiteren Kontrolle erschien ein Vergleich mit dem elektromotorischen Verhalten anderer festen Legierungen, die Mischkristalle bilden, empfehlenswert. Wie Roozeboom[1]) ausführt, entsprechen die Potentiale, die Herschkowitsch[2]) an dem System Zink — Zinn und Zink — Wismut gefunden hat, der Bildung von Mischkristallen. Diese Kurven verlaufen in der Tat denen, die hier für Thalliumamalgame gefunden wurden, überaus ähnlich. Zur Erläuterung mögen folgende Kurven dienen (Fig. 281).

Ich stellte nun Legierungen aus Zink und Zinn und aus Zink und Wismut in derselben Weise in Röhrchen dar, wie für feste Thalliumamalgame zuvor beschrieben wurde, und maass sie in einer verdünnten Lösung von Zinksulfat gegen die Dezinormalelektrode bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Ausführung der Messung berührte ich mit der Elektrode ein in demselben Elektrolyten am Gefässboden liegendes Stück des edleren Legierungsbestandteiles, also im Falle Zink — Zinn ein Stück Zinn, und im Falle Zink — Wismut ein Stück Wismut. Die während dieser Berührung herrschende Kraft gegen die Dezinormalelektrode wurde bestimmt. Der Versuch wurde mehrfach ausgeführt und die Legierungsoberfläche öfter durch Wegkneifen eines Stückes der Legierung erneut. Zum Vergleich wurden diese Messungen auch auf eine der Legierungen von Kadmium mit Wismut ausgedehnt, welche nach Herschkowitsch[1]) horizontalen Verlauf der Potentialkurve haben und nach Roozeboom keine Mischkristalle, sondern nur Gemenge bilden.

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Legierung	Atomprozente	EMK v. B.[2]) Volt	EMK n. B.[2]) Volt	Unterschied Volt
Zink-Zinn . .	2,23 *Zn*	1,06	0,765	0,295
Desgl. . .	4,92 *Zn*	1,12	0,81	0,31
„ . .	gegen 20 *Zn*	1,12	1,06	0,06
Zink-Wismut	3,45 *Zn*	1,07	0,29	0,78
Desgl.	16,64 *Zn*	1,13	1,07	0,06
Kadmium-Wismut	Ziemlich reich an Wismut	0,78	0,72	0,06

a) Zn - Sn

3·47 7 % Zn

b) Zn - Bi

5·86 11·28 %Zn

c) Tl - Hg

33·33 % Tl.

Fig. 281.

In dieser Tabelle tritt dreimal, nämlich bei Zink — Zinn mit 20 Atomprozent *Zn*, bei Zink — Wismut mit 16,64% Zink und bei Kadmium — Wismut, nur ein kleiner Abfall der EMK durch Berühren mit dem edleren Legierungsbestandteile ein. In allen drei Fällen ist die Legierung nach Herschkowitsch und Roozeboom zweiphasig.

In den drei anderen Fällen tritt ein starker Potentialabfall ein. Diese drei Fälle aber liegen in dem Gebiet, in dem die Legierungen Mischkristalle darstellen. Herschkowitsch ist allerdings geneigt, anzunehmen, dass Zink — Zinn bei 4,92 Atomprozent *Zn* schon im Gebiet des

1) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, II. Heft, 191 bis 193.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 123 (1898).

1) l. c.
2) v. B., n. B. bedeuten: Vor dem Berühren, bezw. nach dem Berühren mit edlerem Legierungsbestandteile.

horizontalen Verlaufes der Potentialkurve liegt; doch erlauben seine Messungen, jene Legierung noch als aus Mischkristallen bestehend anzusehen.

Es verhält sich das Thalliumamalgam also in der Tat ganz ebenso, wie diese Legierungen, womit die Auffassung gestützt wird, dass es Mischkristalle bildet, wenn es mit Gehalten abwärts von $33^1/_3$ Atomprozent Thallium festfriert.

Die Messungen mussten äusserer Umstände wegen an diesem Punkte vorläufig abgebrochen werden. Ihre Ergebnisse scheinen zu lehren, dass die Beobachtung der Potentialänderungen von Legierungen bei Berührung mit dem edlen Legierungsbestandteil ein Mittel abgibt, um die Existenz von Mischkristallen in der Legierung nachzuweisen.

Herrn Professor Haber, der mir diese Beobachtungsweise vorgeschlagen und mich sonst oft mit erfolgreichem Rate sehr freundlich unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Karlsruhe, Juli 1906.

(Eingegangen: 4. September.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Chemische Industrie 29 (15. 2. 06), 85—88. Philippe A. Guye. Untersuchungen über die Theorie der **Stickstoffverbrennung** (vergl. Z. f. Elektroch. **12**, 448).

ib. 29 (1. 4. 06), 172—176. Richard Böhm. Die Geschichte der Entdeckung der **seltenen Erden.** Verf. gibt kurz die historischen Daten mit einer sorgfältigen Literatursammlung.

ib. 29 (1. 7. 06), 320—332. Richard Böhm. Das Vorkommen der **seltenen Erden.** Zusammensetzung, Fundort und Eigenschaften der wichtigsten Mineralien mit sorgfältigen Literaturangaben.

ib. 29 (15. 7. 06), 350—361. Derselbe. Dasselbe. Tabellen dazu.

Rev. génér. de Chimie 4 (29. 4. 06), 156—163. H. Copaux. Le **cobalt** et le **nickel** purs, préparation et propriété physiques. Verf. hat sich die Metalle in sehr reinem Zustande hergestellt (das *Ni* war nach dem Verfahren von Mond & Co. aus Nickelkohlenoxyd erhalten) und die physikalischen Eigenschaften bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Resultate:

	vom Verf. beobachtet		frühere Beobachtungen	
	Co	*Ni*	*Co*	*Ni*
Dichte bei 15°	8,8	8,8	8—9,5	8,3—9,2
Härte . . .	5,5	3,5	?	?
Schmelzpunkt	1530°	1470°	1500—1800°	1480°
spez. Wärme zwischen 20 und 100° .	0,104	0,108	0,103	0,108
elektr. Widerstand (Mikro-ohm/cm) . .	5,5	6,4	9	6,9
Temperaturkoëffizient zwischen 0 und 20° . .	0,0055	0,0061	?	0,0061
Bruchfestigkeit in kg/mm .	50	42	115	55—90

H. D.

Elektroch. Zeitschr. 12 (Januar 06), 210—213. Albert Neuburger. Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der **Elektrochemie.** Besprechung der Arbeiten Faradays.

ib. (Februar 06), 228—232. M. Krüger. Die **Elektrochemie** im Jahre 1905. Verf. bringt, wie alljährlich, eine kurze Zusammenstellung der wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen. Etwas mehr Vorsicht gegenüber sinnentstellenden Druckfehlern wäre wohl angebracht, z. B.: „In Methylalkohol wandern die OH'-Ionen schneller als die Hydroxylionen" und „Thohydrin zur Bestimmung von Dissociationsverhältnissen" statt Isohydrie. Auch sind einige theoretische Arbeiten etwas flüchtig referiert oder unverstanden geblieben. H. D.

Compt. rend. 117, 83—86. C. Matignon und E. Cazes. Un nouveau type de composé dans le groupe des metaux rares (**Samariumchlorür**). Verff. haben durch Reduktion mittels H_2 bei hoher Temperatur aus dem $SmCl_3$ das Subchlorid $SmCl_2$ gewonnen. Auch mit NH_3 und *Al* als Reduktionsmittel gelang das. Bei Neodym und Praseodym gelang es nicht. H. D.

ib. 86. D. Tommasi. Elektrolytische Darstellung von schwammigem **Zinn.** Rotierende, nur mit einem Segment eintauchende Scheibenkathode aus *Cu*, 50 Teilen Wasser, 10 Teilen $SnCl_2$ und 1 Teil *HCl* als Elektrolyt, Zinn als Anoden. Abkratzen durch Bürsten. 3 Volt 40 Amp. gibt pro Stunde 76 g *Sn*, also 86,4 % Stromausbeute. H. D.

ib. 87—89. Em. Vigoureux. Sur le Siliciure cuivreux (**Cuprosilicid**). Verf. hat ein Cu_4Si isoliert.

ib. 89—91. L. Hackspill. Reduction des chlorures d'argent et de cuivre par le Calcium (**Calcium-Kupfer- und Calcium-Silberlegierung**). Durch Reduktion von *CuCl* mit *Ca* erhält man eine Legierung mit 18 % *Ca*, aus *Ca* und *AgCl* eine solche bis 45 % *Ca*.

ib. 154—157. Paul Lebeau. Sur le siliciure de cuivre et sur un nouveau mode de formation du **silicium** soluble dans l'acide fluorhydrique. Cu_4Si entsteht aus *Cu* und *Si* durch direkte Vereinigung. Bei der Analyse ist darauf zu achten, dass es eine in *HF* lösliche Modifikation von *Si* gibt.

ib. 157—159. O. Hönigschmid. Sur un siliciure de **thorium.** Verf. stellte im elektrischen Ofen $ThSi_2$ dar.

ib. 166—167. Lucien Graux. Proportionnalité direct entre le point **cryoscopique** d'une **eau minérale** de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau exprimée en sels anhydres et en monocarbonates. Verf. kommt durch kryoskopische Messungen an Mineralwässern zu dem Schluss, dass in einer Lösung von $NaHCO_3$ nur das Karbonatmolekül den osmotischen Druck beeinflusst. Die sogen. halbfreie CO_2 verhalte sich in

kryoskopischer Beziehung, als ob sie ganz frei wäre. Es existiert eine direkte Proportionalität zwischen dem kryoskopischen Punkt eines kohlensauren Mineralwassers und seiner Zusammensetzung, ausgedrückt als anhydrisches Salz und als Monokarbonat. Die Rechnungen, durch die Verf. zu diesen Schlüssen gelangt ist, sind dem Ref. nicht ganz klar geworden. H. D.

ib. 189—195. Henri Moissan. Sur l'ébullition de **l'osmium**, du **ruthénium**, du **platine**, du **palladium**, de **l'iridium** et du **rhodium**. Verf. brachte in seinem Ofen 150 g der genannten Metalle mit 700 Amp. und 110 Volt in 1 bis 2 Minuten zum Schmelzen, in 4 Minuten zum ruhigen Sieden. Die Metalldämpfe werden an einer wasserdurchflossenen Kupferröhre kondensiert, meist in mikroskopischen Kristallen. In flüssigem Zustande lösen die Metalle sämtlich Kohlenstoff, der sich beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet. Am schwierigsten destilliert Osmium; *Pd* schmilzt leichter als *Pt*, destilliert aber schwerer als *Pt* und *Rh*. Verf. gibt die Mengen an, die er in gewissen Zeiten überdestilliert hat, die aber natürlich nur durch den Zufall bestimmt sind. H. D.

ib. 273—276. Madame Curie. Sur la diminution de la **radioactivité du polonium** avec le

Fig. 282.

temps. Verf. hat gefunden, dass die Abklingungskurve des von ihr und P. Curie früher dargestellten Poloniums dieselbe ist wie diejenige des Radiotellurs von Marckwald, dass also die Stoffe identisch sind. Demnach müsste der Name Radiotellur zu Gunsten des älteren Namens Polonium fallen. Sie hat nach ihrer älteren Methode das Polonium durch Fraktionieren von Wismut getrennt und so ein Präparat erhalten, dessen Aktivität die des Urans um das 250fache übertrifft. Der Sättigungsstrom des Oxyds wurde bei konstanter Oberfläche bestimmt. Während 10 Monate gehorcht die Abklingung dem bekannten Experimentalgesetz:

$$i = i_0 e^{-at} \quad (t \text{ in Tagen, } a = 0{,}00495),$$

d. h. die Aktivität nimmt in 140 Tagen auf die Hälfte ab. Marckwald fand für sein Radiotellur 0,00497. Nach der Fällungsmethode von Marckwald mit metallischem *Bi* erhält man den identischen Stoff. Das Polonium steht dem *Bi* in chemischer Beziehung sehr nahe. Zwar wird es in HCl-haltiger $SnCl_2$-Lösung gefällt, aber sein Sulfat ist unlöslich in $(NH_4)_2S$ und das Oxyd in einer kochenden $NaOH$-Lösung. Fig. 282 zeigt, wie vorzüglich die Abklingungskurven der verschiedenen Präparate übereinstimmen; log *i* gehen vollkommen parallel. H. D.

ib. 400—401. Guntz und Roederer. Sur la préparation et les propriétés du **strontium**. Verff. haben das *Sr* aus dem Hydrid durch Zersetzung im Vakuum bei 1000° dargestellt. Das Strontium ist kristallinisch, silberweiss. Schmelzpunkt 800°, Siedepunkt erheblich höher. Bemerkenswert ist, dass es Alkohol unter H_2-Entwicklung zersetzt. Die Thomsenschen Wärmetönungen, die aus derjenigen des festen *Sr* abgeleitet sind, sind alle zu klein. Es ist:

$$Sr_{\text{fest}} + n\,HCl\text{-Lösung} = SrCl_2\text{-Lösung} + H_2 + 128{,}0 \text{ Kal.},$$

während Thomsen 117,05 gefunden hat. Die Oxydationswärme liegt der Stellung der Elemente im periodischen System entsprechend zwischen denjenigen von *Ca* und *Ba* (*Ca* 151,9, *Sr* 141,2, *Ba* 133,4). H. D.

ib. 404—407. L. C. Maillard und Lucien Graux. Sur l'existence des bicarbonats dans les eaux minérales, et sur les prétendues anomalies de leur pression osmotique (**osmotischer Druck von Mineralwässern**). Eine $NaCl$-Lösung von 9 g/Liter ist bekanntlich mit den Flüssigkeiten des lebenden Organismus isotonisch, Gefrierpunkt —0,56°, ein Mineralwasser mit der gleichen Anzahl Mol Salz pro Liter friert jedoch tiefer, besonders wenn es sich um kohlensaure Wasser handelt, und die Aerzte nannten sie deshalb hypotonisch. Graux (S. 732) hatte aus seinen Versuchen geschlossen, dass das kohlensaure Wasser nur neutrale Karbonate enthält, und dass die somit freie CO_2 sich nicht an der Gefrierpunktserniedrigung beteiligt. Diese Annahme ist nun in dieser Form sicher unrichtig, weshalb Verff. die Frage weiter untersuchten, d. h. indem sie nicht die Erniedrigung der Lösung eines Gramm/Liter als einer von der Natur des Salzes unabhängigen Konstanten vornehmen, sondern diejenige einer Lösung eines Mol/Liter und indem sie die Dissociation in Betracht zogen (sie allerdings mit 100 % ansetzten). Man erhält dann die Gefrierpunktserniedrigung 0,388, während 0,338 gefunden worden ist. Die Zahlen eignen sich gut für eine genauere Berechnung; Ref. fand durch Berücksichtigung der Dissociation durch Rechnung den Gefrierpunkt 0,340, gegen 0,338 beobachtet. H. D.

ib. 425—430. Henri Moissan. Sur l'ébullition et la destillation du **nickel**, du **fer**, du **manganèse**, du **chrome**, du **molybdène**, du **tungstène** et de **l'uranium**. *Mn* ist am leichtesten flüchtig, flüchtiger als der Kalk. Die anderen Metalle stehen in der Reihenfolge: *Mn*, *Ni*, *Cr*, *Fe*, *U*, *W*, *Mo*. Die an wasserdurchflossenen Kupferröhren kondensierten Metalldämpfe haben dieselben Eigenschaften wie die fein pulverisierten Metalle. Verf. gibt im einzelnen an, wie viel Gramm der Metalle er in wie viel Zeit und mit wie viel Ampère und Volt destilliert hat. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Chemische Industrie 29 (1. 5. 06), 227—231. **Die Salpeterindustrie Chiles und ihr Kartell.** Wir geben aus diesem wichtigen Bericht des deutschen Konsulats in Valparaiso nur folgende Zahlen wieder, die die Bedeutung der neuen Salpetergewinnung aus Luft am schärfsten charakterisieren. Die chilenische Salpeterindustrie hat sich als „Combinacion Salitrera" organisiert und beabsichtigt einen Preisaufschlag von

etwa 2 Mk. pro 100 kg. Für Deutschland würde das einen Mehraufwand von 12 Millionen Mark bedeuten. Schon vor dem 1900 erfolgten Aufschlag von 3 Mk. hat die chilenische Salpeterindustrie namhafte Gewinne erzielt. Rechnet man heute 20 Mk. pro 100 kg, so gelangt man zu einer Ausgabe von 220 Millionen Mark für Europa. Die europäische Landwirtschaft verbraucht als Dünger 920000 Tonnen, gibt also 184 Millionen Mark aus. Verf. bespricht die Bedeutung der Salpeterindustrie Chiles für den deutschen Kaufmann, gibt Einzelheiten über die dortigen Gesellschaften, die die Salpeterlager auswerten, und besonders die Preisbewegungen und ihre Gründe. H. D.

Rev. gén. de Chimie 9 (18. 3. 06), 101—108. G. Austerwell. L'utilisation de l'azote de l'air. Ein referierender Artikel über **Stickstoffverwertung**, enthaltend die neueren wissenschaftlichen Untersuchungen (besonders eingehend diejenigen von Nernst) und Besprechung einiger in der Praxis bewährter Verfahren. Lehrreich in statistischer Beziehung ist eine Kurve des Salpeterverbrauches der Welt von 1830 ab (in Tonnen):

1830	1850	1870	1890	1900	1904
ca. 10000	20000	150000	800000	1300000	1500000

Verf. bespricht die Verfahren von Mitchell und Parks (Amerik. Pat. Nr. 773407), Werner (Amerik. Pat. Nr. 777987), Marquardt und Viertel (Amerik. Pat. Nr. 804021), Pauling (D. R.-P. Nr. 152805), Kowalski und Mosciski (Amerik. Pat. Nr. 754147).

ib. 9 (1. 4. 06), 124—130. Derselbe. Dasselbe. Verfahren von Birkeland und Eyde, Helbig (Franz Pat. Nr. 352090), Caro und Frank (D. R.-P. Nr. 88363), Ampere Electrochemical Co. (D. R.-P. Nr. 98708), Caro und Frank (D. R.-P. Nr. 92587, 95660, 108871, 116088, 116089), Mehner (D. R.-P. Nr. 92810, 151644), Siemens & Halske (D. R.-P. Nr. 85103). H. D.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Carl Luckow. D. R.-P. Nr. 174675, Kl. 21 b, Gruppe 26. Patentiert vom 11. 5. 04 ab, ausgegeben am 7. 9. 06. Verfahren zur Regenerierung elektrischer **Sammler**, die infolge von Verunreinigung (Sulfatation) oder Schrumpfung der wirksamen Massen oder aus anderen Gründen Kapazitätsschwund zeigen. Verrottete, d. h. stark sulfatisierte Elektroden oder solche, bei denen sich die Masse zu sehr verdichtet hat, müssen im allgemeinen ausgewechselt werden. Erfinder schlägt vor, statt dessen die Säure abzulassen, die Platten sorgfältig von H_4SO_4 durch Waschen zu befreien und nun mit einer sehr verdünnten Lösung von Alkalisulfaten, Karbonaten, Boraten oder Hydroxyden in beiden Richtungen zu elektrolysieren, zunächst vier bis acht Tage mit 15 bis 30 Amp. in einer Richtung, so dass die PbO_2-Elektrode vollkommen zu Blei reduziert wird, dann drei bis sechs Tage in der anderen Richtung. Das Sulfat wird dabei ganz zerstört (Bildung von Alkalisulfat unter Austreibung des CO_2) und die Masse soll sich dabei so lockern, dass oft der Akkumulator eine grössere Kapazität bekommt, als ursprünglich. Je nach dem Grade der Sulfatisierung oder des Plattenschwundes wird die Strommenge bemessen. Die Elektrolytflüssigkeit ist zu erneuern, wenn sie zu sauer wird. Das Verfahren ist bekannt (Telegr. J. and El. Review **20**, 94 [1887]), doch macht Erfinder geltend, dass es nicht so sehr auf die Zusammensetzung des Elektrolyten ankomme, sondern darauf, dass die Verdünnung so stark ist (1 bis 2%), dass das Salz sich im „Zustand des praktischen Maximums der elektrolytischen und hydrolytischen Dissociation" befindet. Was das für einen Einfluss haben soll, ist dem Ref. nicht klar. Grosse Verdünnung mag vorteilhaft sein, aber das „Maximum der elektrolytischen Dissociation" hat sicher nichts damit zu tun, noch weniger die Hydrolyse. H. D.

AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

R. Kother. **Alkalichloridelektrolyse.** Nr. 7020 (3. 4. 05). Der Apparat besteht aus vielen Zellen, deren Wände Zwischenelektroden sind, wie Fig. 283 zeigt. Die Zwischenelektroden sind folgendermassen zusammengebaut: Eine Glasplatte *b* wird mit dünnem *Pt*-Blech *a* belegt, das um die Ecken herumgebogen ist, und die Anode bildet. Auf die Rückseite wird eine Kohleplatte *c* gelegt und durch Schrauben fest dagegengepresst.

Fig. 283.

E. C. Paramore. **Chlor.** Nr. 7034 (3. 4. 05). Verf. setzt das Chlor, das auf gewöhnliche Weise chemisch entwickelt wird, Funkenentladungen aus, wodurch seine bleichende Kraft erhöht werden soll.

P. Weiller. **Kupferextraktion.** Nr. 7131 (4. 4. 03). Das calcinierte oder oxydierte Erz erhält einen Zusatz von Eisen, wodurch dasjenige Kupfer, welches sonst in die Schlacke gehen würde, metallisch abgeschieden wird.

W. H. Fellows, E. T. Pickup und W. Tice. **Galvanische Batterie.** Nr. 7133 (31. 5. 05). In einem Behälter *F* (siehe Fig. 284) aus Papier, Holz u. s. w., ganz oder teilweise mit einer Lösung von Celluloïd, Xylonit oder dergl. bestrichen, steht eine poröse Zelle *E*, an beiden Enden mit Celluloïdkappen *H* und *G* geschlossen. Die Kappe *H* trägt einen Flock *I* mit

Fig. 284.

der Zuleitung L, und von da aus geht ein isolierter Kupferdraht K auf den Boden der Zelle, wo er mit einem Zn-Stück a in Berührung ist. Das Zn liegt in Quecksilber B. Die positive Elektrode J besteht aus einem Bleidraht, der spiralförmig um die Tonzelle gewickelt ist; die Tonzelle ist umgeben mit Bleisuperoxyd (C), entweder allein oder mit Sand, Kohle u. s. w. gemischt. Als Elektrolyt dient H_2SO_4. Die Zelle lässt sich nach Erschöpfung durch Strom wieder laden.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 13. September 1906:

12i. S. 19992. Vorrichtung zum Reinigen heisser Gase, namentlich schwefliger Säure. J. Shields, Willesden Green. 31. 8. 04.

12i. S. 19993. Verfahren zur Reinigung von schwefliger Säure für den Bleikammerprozess. J. Shields, Willesden Green. 31. 8. 04.

12i. S. 21666. Verfahren zum Konzentrieren von Salpetersäure durch Elektrolyse. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen IV, 27. 9. 05.

12i. W. 24797. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konzentrierte Salpetersäure. P. Winand, Köln. 20. 11. 05.

12k. Sch. 24453. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur. O. Schmidt, Bonn a. Rh. 9. 10. 05.

12o. B. 37053. Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen; Zus. z. Anm. B. 40342. A. Béhal und M. Sommelet, Paris. 28. 4. 04.

12o. B. 40546. Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22. 7. 05.

12o. C. 13419. Verfahren zur Herstellung haltbarer Jodpräparate aus Fetten durch Jodierung. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 25. 2. 05.

12o. H. 37346. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten; Zus. z. Pat. 169730. M. Hamel, Grünau, Mark. 22. 4. 04.

12o. K. 29849. Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 30. 6. 05.

21a. P. 17041. Verfahren zur elektrolytischen Aufnahme und Wiedergabe von Lauten. J. Palla, Prag. 17. 3. 05.

21h. B. 39196. Elektrischer Ofen für zahnärztliche Zwecke mit in ein Gehäuse herausnehmbar eingesetzter, eine Heizwicklung tragender Muffel. L. L. Bosworth, Cleveland, Ohio, V. St. A. 14. 2. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 5. 3. 04 anerkannt.)

Vom 17. September 1906:

12a. P. 17067. Verfahren zur Konzentration von Flüssigkeit. C. L. Prache und C. G. V. Bouillon, Paris. 24. 3. 05.

12o. A. 12478. Verfahren zur Darstellung von Estern der Zellulose mit Fettsäuren. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 19. 10. 05.

12o. B. 37322. Verfahren zur Darstellung der Camphene und der Essigsäureborneolester aus Pinenchlorhydrat. A. Béhal, P. Magnier und C. Tissier, Paris. 1. 6. 04.

12o. B. 39674. Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5. 4. 05.

12o. B. 40547. Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22. 7. 05.

12p. M. 27527. Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten; Zus. z. Pat. 158591. E. Merck, Darmstadt. 19. 10. 04.

12p. N. 7764. Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. G. Nardelli und V. Paolini, Rom. 30. 3. 05.

12p. T. 10715. Verfahren zur Darstellung von Körpern, die ihrer Zusammensetzung nach Carboxalkyldialkylbarbitursäuren entsprechen; Zus. z. Anm. T. 10008. W. Traube, Berlin. 9. 10. 05.

21f. L. 21515. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolfram oder aus Molybdänmetall für elektrische Lampen. J. Lux, Wien. 11. 9. 05.

48a. L. 21256. Vorrichtung zur Massengalvanisierung kleiner Gegenstände mit tellerartiger Kathode, darüber liegender, ringförmiger Anode und zwischen beiden drehbar eingebauter Wendevorrichtung. M. Löwenstein, Frankfurt a. M. 28. 6. 05.

Vom 20. September 1906:

12e. N. 7978. Aus Steg und verbreitertem Kopf bestehender Füllkörper für Reaktionsräume. H. H. Niedenführ, Halensee bei Berlin. 21. 8. 05.

12h. S. 21030. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Entladungen, bei der eine drehbare leitende Welle mit einer Anzahl von ihr abstehender regelmässig verteilter Elektroden versehen ist, die an einer Reihe von ringsum angeordneten nicht umlaufenden Gegenelektroden vorbeigeführt werden. Société Anonyme d'Electricité et d'Automobiles Mors, Paris. 27. 4. 05.

12o. St. 9474. Verfahren zur Darstellung von Sulfoacetylverbindungen aromatischer Amine. O. Stillich, Krefeld. 5. 4. 05.

12o. T. 10642. Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid. H. K. Tompkins, Glasgow, Schottl. 8. 9. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 10. 9. 04 anerkannt.)

12q. S. 22962. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. L. Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 19. 6. 06.

21f. S. 22554. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen aus hochschmelzenden Metallen, wie z. B. Chrom, Wolfram, Molybdän, Titan. F. Singer, Berlin. 2. 4. 06.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 20. September 1906:

12o. F. 20156. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure aus aliphatischer Citrylidenessigsäure durch Einwirkung von Säuren. 29. 1. 06.

12q. S. 19763. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. 12. 4. 06. (Von neuem bekannt gemacht unter S. 22962, Kl. 12q.)

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 17. September 1906:

12i. 176615. Verfahren zur Reduktion der als „Psilomelane" bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan; Zus. z. Pat. 130664. C. M. J. Limb, Lyon. 27. 8. 05.

12k. 176616. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Ueberleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf; Zus. z. Pat. 175401. G. W. Ireland und H. S. Sugden, London. 30. 4. 05.

12p. 176617. Verfahren zur Darstellung von Halogenindigweiss und dessen Homologen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21. 9. 05.

12q. 176618. Verfahren zur Ueberführung der 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 29. 1. 05.

12q. 176619. Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der aus 1,2- und 2,1-Aminonaphtolsulfosäuren erhältlichen Diazooxyde. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 26. 3. 05.

12q. 176620. Verfahren zur Ueberführung von o-Diazooxynaphtalinsulfosäuren in höher sulfierte Produkte; Zus. z. Pat. 176618. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 14. 5. 05.

12q. 176621. Verfahren zur Darstellung von 2-Naphtylamin-3, 6, 8-trisulfosäure. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 7. 7. 05.

BÜCHERSCHAU.

Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalles. Von Prof. Dr. **P. Gruner**-Bern. 103 S. mit einer Tafel und 3 Figuren. Verlag von A. Franke, Bern. 1906. Preis 1,60 Mk.

Die vorliegende Monographie ist eine der vielen (s. **8**, 947, **10**, 447, 884, **11**, 959) Produkte des Interesses an den neu entdeckten Strahlen, ihrem materiellen Ursprung und ihren Konsequenzen für die Konstitution der chemischen Materie. Der Verf. gruppiert seinen Stoff um die Theorie des Atomzerfalles, gemäss welcher das chemische Interesse dieser Dinge am besten hervortritt. Da die Literatur bis auf die neueste Zeit sorgfältig berücksichtigt ist und eine grosse Reihe charakteristischer Zahlenangaben angeführt sind, so darf diese Schrift als ein empfehlenswertes Mittel bezeichnet werden, sich über den interessanten Gegenstand zu unterrichten. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Physikalisches Praktikum. Von Georg W. Berndt und Carl Boldt. II. Teil: Elektrische Messungen. 277 S. Verlag von Marhold, Halle a. S. 1906. Preis 3 Mk.

Ueber die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie. Antrittsvorlesung von Otto Sackur. 21 S. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Preis 1 Mk.

Ausführliches Handbuch der Photographie. Von J. M. Eder. 3. Auflage. I. Lieferung. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Preis pro Lieferung von 3 Bogen 1 Mk.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Privatdozent Dr. Seitz (Physik) wurde zum Professor ernannt.

Berlin (Universität). Professor Wien hat den Ruf an Stelle Drudes abgelehnt; jetzt kommt Prof. Dr. H. Rubens-Charlottenburg in Betracht.

Nürnberg. Kommerzienrat Dr. J. F. Holtz, bisheriger Vorsitzender des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, legte sein Amt nieder; er wurde zum Ehrenmitglied des Vereins ernannt. An seine Stelle wurde Prof. Dr. Lepsius-Frankfurt gewählt. — Die nächste Versammlung wird in Lübeck tagen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 29. Haeussermann, jetzt: Ludwigsburg, Friedrichstrasse 7.

„ 264. Liebenow, jetzt: Wilmersdorf, Nassauische Strasse 3, III.

„ 311. Luther, ab 1. Oktober: Leipzig, Kaiser Wilhelmstrasse 24.

„ 315. Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk, jetzt: Charlottenburg 5, Windscheid-Str. 23.

Nr. 541. Peters, jetzt: Grosslichterfelde-Ost, Verlängerte Wilhelmstrasse 26.

„ 777. Doeltz, jetzt: Charlottenburg 1, Berliner Strasse 96.

„ 819. Schenck, jetzt: Professor, Aachen, Monsheim-Allee 50.

„ 963. Lange, jetzt: Charlottenburg 4, Leibniz-Strasse 56.

„ 1060. Reiss, jetzt: Frankfurt a. M., Assistenzarzt am städtischen Krankenhaus.

„ 1075. König, Dipl.-Ingenieur, ab 1. 10. 06: Karlsruhe, Westendstrasse 36.

„ 1078. Novotny, jetzt: Prag II (Böhmen), Panská 9.

„ 1085. Vonnegut, jetzt: Dipl.-Ing., Niederingelheim, Binger Strasse 40.

„ 1107. Brunner, jetzt: Berlin W. 62, Lutherstrasse 36.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 5. Oktober 1906. Nr. 40. (S. 737—748.)

PERIODISCHE ERSCHEINUNGEN BEI DER ELEKTROLYSE VON NICKELSALZEN.

Von *A. Thiel* und *A. Windelschmidt*.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Untersuchung von H. Riesenfeld[1]) über die elektrolytische Bildung von hydratischem Nickelsuperoxyd veranlasst uns, mit Rücksicht auf etwaige Ausdehnung auch auf andere Versuchsbedingungen, einige eigene Beobachtungen sehr auffälliger Erscheinungen in aller Kürze mitzuteilen, während das Zahlenmaterial und alle Einzelheiten bis nach dem Erscheinen der Dissertation des einen von uns vorbehalten bleiben.

Die Bildung von Nickelsuperoxyd bei der Elektroanalyse des Nickels — auch hier eine unerwünschte Nebenreaktion — erfolgt unter so charakteristischen und auffallenden Begleiterscheinungen, dass es geradezu wunderbar ist, dass diese Verhältnisse bisher noch nicht bekannt geworden sind.

Anodisch sich abscheidendes Nickelsuperoxyd löst sich im Verlaufe der Elektrolyse unter bestimmten Bedingungen wieder auf, Bildung und Wiederauflösung gehen aber in ammoniakalischer wie in oxalsaurer Lösung periodisch vor sich, wie aus den Schwankungen der Zeiger des Voltmeters und des Ampèremeters hervorgeht, und zwar steigt, wenn die Anode sich überzieht, die Badspannung und fällt die Stromstärke sehr merklich; bei der Ablösung des Ueberzuges treten die Aenderungen wieder in umgekehrtem Sinne ein.

In ammoniakalischer Lösung beginnen diese periodischen Schwingungen, wenn fast alles Nickel ausgefällt ist, und hören auf, wenn die Elektrolyse beendet ist; das Aufhören der Schwingungen kann geradezu als Endreaktion dienen.

In oxalsaurer Lösung sind die Erscheinungen noch weit auffallender, setzen sehr frühzeitig ein und halten recht lange an, allerdings bei weitem nicht bis zur Beendigung der Elektrolyse; es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit wohl bei jeder Nickelelektrolyse nach der Classenschen Methode das Phänomen zu beobachten.

Wir haben die periodischen Aenderungen der Badspannung mit einem Registrierapparate aufgenommen. Die so erhaltenen Schwingungskurven erinnern ausserordentlich an manche Typen der von Küster[1]) bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen beobachteten.

Die Veranlassung zur Wiederauflösung des Nickelsuperoxydüberzuges ist hier in der Einwirkung des Ammoniaks, in oxalsaurer Lösung vermutlich auch des Oxalats, zu suchen, deren Konzentration durch Verschiebung der Stromverhältnisse in der Nähe der Anode geändert wird. Das Phänomen wird also in gewissem Sinne durch ähnliche Verhältnisse hervorgerufen, wie die periodische Bildung und Auflösung des anodischen Schwefelüberzuges. Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten, sowie die Stromstärke sind auch hier von wesentlichem Einfluss auf Amplitude und Länge der einzelnen Schwingungen.

Münster, Chemisches Institut der Universität, August 1906.

(Eingegangen: 12. September.)

1) Z. f. Elektroch. **12**, 621 (1906).

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **46**, 113 (1905).

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZWEI KLASSISCHE ARBEITEN.

Untersuchungen über die fraglichen Aenderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. Von H. Landolt (Sitzungsber. der Königl. Preuss. Akad. d. Wiss., 15. Februar 1906, S. 266 bis 298).

In 13 jähriger erneuter Arbeit hat Landolt die fundamentale Frage der Gewichtsänderungen mit grossartigen Hilfsmitteln weitergeführt. Von den 54 neuen Versuchen ergaben 42 eine Gewichtsabnahme, 12 eine Zunahme; in gleichem Sinne wie auch frühere Versuche von Heydweiller, so dass im ganzen 81 % aller bisherigen Versuche Gewichtsabnahmen ergaben. Die verschiedenen Reaktionen ergaben sehr verschiedene Differenzen. Starke Abnahmen zeigten sich bei (die Zahlen bedeuten Milligramm):

Ag_2SO_4 (oder $AgNO_3$) + $FeSO_4$: 0,068 bis 0,199,
$HJO_3 + HJ$: 0,047 bis 0,177,
schwache, in der Nähe des Versuchsfehlers von 0,03 mg liegende Aenderungen ergaben:
$Fe + CuSO_4$: — 0,004 bis — 0,041,
$AuCl_3 + FeCl_2$: — 0,009,
$J_2 + Na_2SO_3$: — 0,021 bis — 0,034,
$UO_2(NO_3)_2 + KOH$: + 0,006 bis + 0,002,
$CCl_3CHO \cdot H_2O + KOH$: + 0,012,
$NH_4Cl + H_2O$: — 0,002 bis — 0,033 und + 0,005 bis + 0,019,
$KBr + H_2O$: — 0,038,
$UO_2(NO_3)_2 + H_2O$: — 0,004, — 0,010 und + 0,009,
$CCl_3CHO \cdot H_2O + H_2O$: — 0,003,
$CuSO_4$-Lösung + C_2H_5OH: — 0,017 und + 0,016.

Die beobachteten Gewichtsvermehrungen waren durchweg von einer geringeren Grösse (0,002 bis 0,019), d. h. innerhalb der Versuchsfehler. Danach ist die Gewichtsabnahme also die normale Erscheinung. Ein Zusammenhang der Gewichtsänderung mit dem Auftreten oder Verschwinden von Ionen, resp. Elektronen konnte nicht konstatiert werden, dagegen lässt sich ein deutlicher Zusammenhang mit der Art der Reaktionen feststellen: Die beiden untersuchten Reduktionsvorgänge zeigen weitaus die grösste Gewichtsänderung. Als eine mögliche Erklärung zieht der Verfasser die von Rutherford und Soddy aufgestellte erfolgreiche Desaggregationstheorie an, wonach Atome stufenweise freiwillig zerfallen, derart, dass immer nur ein kleinerer Bruchteil der Gesamtmasse von dem Vorgang betroffen wird. Ob bei den gewichtsvernichtenden Vorgängen Elektronen erzeugt werden, stellt der Verfasser nach anderweitigen Untersuchungen in Frage, da bei der Untersuchung gleicher oder analoger Reaktionen keine Ionisierung der Luft von anderer Seite konstatiert werden konnte. Auch hat die vom Verfasser untersuchte Elektrolyse einer CdJ-Lösung mittels Wechselstromes, bei der die Vorbedingungen für den Austritt von Elektronen gegeben waren, keine Gewichtsänderung gezeigt. Es scheint ihm danach, dass eine besonders heftige Erschütterung des betreffenden Atoms zur Veranlassung eines Gewichtsverlustes nötig ist.

Die unmittelbare Erklärung des Gewichtsverlustes muss nach Landolt in dem Austreten irgendwelcher Teilchen durch die Wandungen der Glas- und Quarzgefässe gesucht werden und er erinnert daran, dass bereits eine ganze Reihe von Beobachtungen vorliegen, in denen die Durchlässigkeit innerhalb kompakter Gefässwände für verschiedene gasförmige Substanzen nachgewiesen werden konnte.

Die Folgerung hieraus, dass die Beschaffenheit der Gefässwandungen eine wichtige Rolle spielt, konnte in der Reaktion zwischen Ag-Salz und $FeSO_4$ sehr deutlich gezeigt werden, denn die Gewichtsabnahmen wurden hier auffällig kleiner und gelangten in die Grössenordnung der Versuchsfehler, sobald das Gefäss im Innern mit einer Paraffinschicht überzogen wurde.

Wie man sieht, haben die ausdauernden und ausserordentlich schwierigen Versuche bereits eine Reihe sehr wichtiger Fingerzeige für die weitere Forschung ergeben.

Der rüstige Verfasser wird seine mit bewundernswürdiger Geduld durchgeführten Untersuchungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt weiter fortführen, und wir wollen ihm noch eine recht lange Andauer seiner jugendfrischen Energie wünschen, um die fundamentalen Forschungen im Interesse der Wissenschaft noch recht weit durchzuführen. R. A.

Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Von W. Nernst (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1906, Heft 1, S. 1—40). Solange man den Zusammenhang von chemischer Aktion und Wärmetönung kennt, so lange hat man sich auch bemüht, ihn zahlenmässig zu fassen. Die grosse Entwicklung der chemischen Thermodynamik hat aber bislang in dieser Hinsicht nur zu der Erkenntnis geführt, dass der von Berthelot usurpierte Satz unrichtig ist, wonach die Tendenz einer Reaktion, sich abzuspielen, durch ihre Wärmetönung dargestellt wird.

Eine vollständige Lösung des grossen Problems involviert nichts Geringeres, als die Möglichkeit, aus den der Messung zugänglichen thermischen Konstanten der Stoffe für jede Konstellation verschiedener Stoffe das Resultat ihrer chemischen Wechselwirkung rechnerisch vorherzusagen. Die vorliegende Arbeit von Nernst hat, so scheint es, diesen entscheidenden Schritt mit vollem Erfolg getan:

Für jede Reaktion in homogener Phase ergibt sich ein Gleichgewicht, das durch die Konzentrationen der beteiligten Stoffe definiert wird. Ihr in bekannter Weise gebildetes Produkt, resp. Quotient stellt die Konstante K des Massenwirkungsgesetzes dar, sie ist mit der Wärmetönung Q der Reaktion durch die van't Hoffsche Gleichung:

$$(4)[1] \qquad Q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

verknüpft. Q ist — in theoretisch nicht bekannter Weise — von T abhängig; wir setzen Q als Potenzreihe von T:

$$(5) \qquad Q = Q_0 + T \cdot \Sigma \nu \alpha + T^2 \cdot \Sigma \nu \beta + \ldots$$

1) Wir benutzen die Numerierung des Originales.

Q_0 ist die Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt, ν sind die Molekelzahlen, die Werte α, β ... sind charakteristische thermische Konstanten der beteiligten Stoffe, die, wie man mit Hilfe des ersten Wärmesatzes sieht, im wesentlichen als Wärmekapazitäten, bezw. deren Temperaturkoëffizienten [vergl. Gleichung (6) des Originales] zu interpretieren sind. Aus (4) und (5) ergibt sich durch Integration:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T + \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T + \ldots + J, \quad (7)$$

woraus für die physikalischen Gleichgewichte eines Stoffes (Verdampfung, Sublimation) entsprechend wird:

$$\ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R}\ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R}T + \ldots + i. \quad (7a)$$

(ξ = Konzentration des gesättigten Dampfes, λ_0 = Kondensationswärme bei $T = 0^0$ abs.).

J resp. i sind zunächst unbestimmte Integrationskonstanten, deren Ermittelung auf Grund des ersten und zweiten Wärmesatzes nicht möglich ist. Dagegen gelingt es Nernst auf Grund einer neuen Hypothese, einen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstanten J einer Reaktion und den physikalischen Konstanten i der Reaktionsteilnehmer zu finden.

Da erfahrungsgemäss in vielen Fällen, namentlich in konzentrierten Systemen bei nicht zu hohen Temperaturen, die Reaktionstendenz A annähernd mit der Wärmetönung Q[1]) zusammenfällt, so nimmt Nernst als neues Theorem nicht nur für $T = 0^0$ abs., sondern auch noch in einiger Entfernung davon eine vollständige Uebereinstimmung an, d. h. die Temperaturkurven für A und für Q tangieren sich bei $T = 0$:

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} \text{ für } T = 0^0. \quad (8)$$

Für eine Reaktion zwischen lauter kondensierten reinen Substanzen, die man sich auf dem Umweg über eine gemeinsame Gasphase verlaufend denken kann, wird

$$A = RT(\Sigma\nu \ln \xi - \ln K), \quad (9)$$

wenn ξ die Sättigungskonzentrationen der einzelnen beteiligten Stoffe, K die Gleichgewichtskonstante in der Gasphase bedeutet. Die Aenderung der Gesamtenergie ist:

$$U = Q_0 - \Sigma\nu(\lambda_0 - \alpha_0 T - \beta_0 T^2). \quad (10)$$

Aus (9) folgt mit (7), (7a) und Differentiation:

1) = Aenderung der Gesamtenergie, weiter unten für einen Prozess, der sich aus physikalischen und chemischen Prozessen zusammensetzt, mit U bezeichnet.

$$-\frac{dA}{dT} = \Sigma\nu\alpha_0 + \Sigma\nu\alpha_0 \ln T + R(J - \Sigma\nu i) + 2T\Sigma\nu\beta_0 \quad (11)$$

aus (10) folgt:

$$\frac{dU}{dT} = \Sigma\nu\alpha_0 + 2T\Sigma\nu\beta_0. \quad (12)$$

Sollen nun gemäss (8) bei $T = 0^0$ (11) und (12) gleich werden, so muss $\ln T \cdot \Sigma\nu\alpha_0 = 0$, also auch $\Sigma\nu\alpha_0 = 0$ (13) sein, ferner konvergiert dann nach (12) $\frac{dU}{dT}$ gegen 0 bei $T = 0$, nach (8) also auch $\frac{dA}{dT}$, und es bleibt schliesslich wegen (11)

$$J = \Sigma\nu i, \quad (14)$$

d. h. die unbekannte Integrationskonstante der Reaktion, deren Kenntnis zur Berechnung des Gleichgewichtes (7) nötig ist, besitzt die Eigenschaft, sich additiv aus bestimmten Konstanten der einzelnen, bei der Reaktion beteiligten Stoffe zusammenzusetzen, die für jeden durch Messung festgestellt werden können.

Nernst weist darauf hin, dass schon Le Chatelier und auch Haber das Problem im Sinne dieses Satzes erkannt haben, ohne es jedoch zu lösen.

Zur allgemeinen Ermittelung der i-Werte jeder Substanz dienen Nernst nun gemäss (7a) die Dampfdruckkurven, für die es zunächst gilt, eine allgemeine theoretisch oder empirisch begründete mathematische Formel zu finden:

Aus der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände folgt für die Dampfdrucke p:

$$\log p = -a\frac{\tau}{T} + a + \log \pi \quad (16a)$$

(die griechischen Buchstaben bezeichnen die kritischen Grössen); die Formel findet Nernst als sehr geeignet zur Darstellung der Dampfdruckkurven, nur sind für jeden Stoff die a-Werte nicht gleich, wie es van der Waals' Theorie will, sondern erheblich verschieden in dem Sinne, dass a mit dem Molekulargewicht und der Anzahl der Atome ansteigt, wie folgende Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Wasserstoff . . .	1,83	Chloroform . . .	3,00
Argon	2,17	Aether	3,15
Stickstoff	2,45	Propylacetat . .	3,49
Sauerstoff	2,53	Aethylalkohol . .	4,05
Schwefelkohlenstoff	2,63		

Durch Vergleich der Formel (16a) mit der thermodynamisch gefundenen (7a) in den einzelnen Summanden für jede T-Potenz ergibt sich die Möglichkeit, die thermodynamischen

Koëffizienten der T-Potenzen durch die a-Werte und die kritischen Konstanten auszudrücken und die Wahrscheinlichkeit, dass die Glieder mit den Faktoren $\ln T$ und T, die in (16a) nicht vorkommen, sich gegenseitig nahezu kompensieren. Durch Probieren findet sich die exaktere Formel:

$$(17a)\quad \log p = -\alpha' \frac{\tau}{T} + 1{,}75 \log T - \frac{\alpha'}{2{,}36\,\tau} T + C,$$

deren Konstante

$$C = (i + \ln R)\, 2{,}302 = \alpha'\, 1{,}424 + \log \pi - 1{,}75 \log \tau$$

ist. Die Gleichung enthält also nur eine individuelle Konstante α' ausser den kritischen Grössen. Die Werte für die Konstanten C und α' enthält Tabelle 2.

Tabelle 2.

	C	α'		C	α'
H_2 . . .	1,23	1,65	$CHCl_3$ . .	1,41	3,12
Ar . . .	0,95	2,15	NH_3 . .	2,10	3,24
N_2 . . .	1,40	2,47	HCl . .	1,55	2,82
O_2	1,54	2,53	H_2O . .	2,41	3,53
CO_2 . . .	1,71	2,94	$(C_2H_5)_2O$.	1,61	3,32

Aus dem Zahlenfaktor von $\log T$ lässt sich mit (7a) folgern, dass allgemein

$$(18)\quad R + a - a_0 = C_p^o - a_0 = R \cdot 1{,}75 = 3{,}5,$$

also die Molekularwärme bei 0° abs. für ein Gas um 3,5 cal die für den festen oder flüssigen Stoff übertrifft. Da nach der kinetischen Gastheorie einatomige Gase bei allen Temperaturen $C_p = 5$ haben, so folgt aus (18) für die Atomwärme einatomiger Elemente im kondensierten Zustande

$$a_0 = 1{,}5,$$

und nach (13) für n-atomige Gase für 0° abs.

$$(18b):\quad C_p^o = 3{,}5 + n \cdot 1{,}5.$$

Die so folgenden Werte $C_p^o = 6{,}5$ für zweiatomige (O_2, H_2, N_2, CO) und $C_p^o = 8{,}0$ für dreiatomige (CO_2, H_2O) finden sich mit vorhandenen Beobachtungen in guter Uebereinstimmung.

Die Gleichung (17a) ist in Anbetracht des grossen Temperaturintervalls für eine Extrapolation bis 0° abs. nicht genau genug. Nernst leitet daher aus der bekannten thermodynamischen Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$(19)\quad \lambda = T \frac{dp}{dT}(v - v_0),$$

ferner einer an Youngschem Beobachtungsmaterial als gut brauchbar gefundenen, wesentlich empirischen Beziehung:

$$(19a)\quad p(v - v_0) = RT\left(1 - \frac{p}{\pi}\right),$$

schliesslich einer weiteren empirischen für die Verdampfungswärme:

$$(20)\quad \lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right),$$

die genauere Beziehung ab:

$$(22)\quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3{,}5}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + [i + \ln R];$$

ε lässt sich aus der Dampfdruckkurve auswerten, und mit seiner Hilfe dann das Glied in [ ] und λ_0. Mit den so ermittelten Werten $\lambda_0 = 6580$, $\varepsilon = 0{,}02785$ und dem Werte $\pi = 113$ ergibt sich folgende Tabelle 4 für NH_3 mit Untersuchungen von Dieterici.

Tabelle 4.

p	T	λ ber.	λ beob.
4,2	273	(5260)	(5260)
8,5	293	4820	4850
15,5	313	4270	4390
25,8	333	3590	3870
48,3	363	2390	2940

Aus der Diskussion der Zahlenwerte wird es wahrscheinlich, dass man für eine Temperatur T_1 setzen darf:

$$(26a)\quad \varepsilon T_1 = \frac{1}{2}(c_0 - n \cdot 1{,}5),$$

wo c_0 die spezifische Wärme des kondensierten Stoffes.

Aus (20) und (22) leitet sich für zwei naheliegende Temperaturen T_1 und T_2 ab, dass

$$(28)\quad \frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Hiernach sind die Werte von Tabelle 5 berechnet.

Als wichtiges Ergebnis dieser Berechnung ist die Ungültigkeit der Troutonschen Regel hervorzuheben. Die Verdampfungswärme λ' beim Siedepunkt T_0° abs. erweist sich danach keineswegs als einfach proportional T_0, sondern proportional $T_0 \cdot \log T_0$, wie die letzte Spalte zeigt.

Die in (22) enthaltene Temperaturkonstante findet sich als

$$C = \frac{i + \ln R}{2{,}302}$$

in den folgenden Tabellen 6 und 7.

Aus dem Vergleich der C- und der früheren a-Werte scheint

$$(29)\quad C = 1{,}1\,a$$

zu gelten und damit ergibt sich schliesslich

Tabelle 5.

Substanz	$\frac{T_1 + T_2}{2}$	$\frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}}$	T_0	λ'	$\lambda'_{beob.}$	$\frac{\lambda'}{T_0}$	$8{,}5 \log T_0$
Wasserstoff	20,4 / 18,1	229 / 234	20,4	213	—	10,4	11,1
Stickstoff	76,7 / 73,9	1428 / 1446	77,5	1 386	1334	17,9	16,1
Argon	87,1	1445	87	1 418	—	16,3	16,5
Sauerstoff	90,1 / 83,6	1692 / 1719	90,6	1 660	1629	18,3	16,7
Chlorwasserstoff	190	3542	190	3 500	—	18,4	19,4
Schwefelwasserstoff	213	4620	213	4580	—	21,5	19,8
Schwefelkohlenstoff	273 / 318	6766 / 6580	319	6 490	6384	20,4	21,2
Aether	273 / 308	7088 / 6626	307	6 440	6660	21,0	21,3
Benzol	353	7640	353	7 490	7254	21,2	21,7
Propylacetat	373	8570	375	8 310	8000	22,2	21,8
Anilin	455	10 740	457	10 540	—	23,1	22,6

folgende Tabelle 10 der „chemischen Konstanten" C.

Tabelle 10.

H_2	2,2	HCl	3,0	NH_3	3,3	Benzol	3,1
CH_4	2,5	NO	ca. 3,7	H_2O	3,7	Alkohol	4,1
N_2	2,6	N_2O	3,3	CCl_4	3,1	Aether	3,3
O_2	2,8	H_2S	3,0	$CHCl_3$	3,2	Aceton	3,7
CO	3,6	SO_2	3,3			Propylacetat	3,8
Cl_2	3,0	CO_2	3,2				
J_2	4,0	CS_2	3,1				

Sie steigt für nichtassociierte Stoffe ziemlich regelmässig mit dem Siedepunkt; für associierte Stoffe liegt C höher als nach dem Siedepunkt zu erwarten.

Zur Berechnung von Gasgleichgewichten wird (7) in der etwas veränderten Form benutzt:

$$\log K' = -\frac{Q_0}{4{,}571\, T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571} T + \Sigma\nu C, \tag{32}$$

indem K' sich auf die Partialdrucke (statt K auf die Konzentrationen) der beteiligten Stoffe bezieht und im übrigen beim Vergleich mit (7) leicht ersichtliche Substitutionen vorgenommen sind Die Temperaturkoëffizienten β der Wärmekapazitäten gehen aus der Gleichung:

$$C_p = C_p^0 + 2 T_0 \beta = 3{,}5 + \alpha_0 + 2 T_0 \beta$$

hervor, wo C_p die Wärmekapazität bei der beliebigen Temperatur T_0 ist, so dass

$$\Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu C_p - \Sigma\nu 3{,}5}{2 T_0} \tag{33}$$

wird, da $\Sigma\nu\alpha_0 = 0$, d. h. die Summe der Atomwärmen der kondensierten Stoffe auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich ist. Die Wärmetönung Q' bei konstantem Druck hängt dabei von der Temperatur ab, indem

$$Q' = Q_0 + \Sigma\nu 3{,}5 T + \Sigma\nu\beta T^2. \tag{34}$$

Die Prüfung der Formel (32) wurde für die Gasreaktionen:

1. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, 3. $N_2 + O_2 = 2NO$,
2. $2CO + O_2 = 2CO_2$, 4 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

durchgeführt, wo die thermochemischen Daten, die spezifischen Wärmen und die C-Werte (aus Tabelle 10) einerseits, und die Gleichgewichte aus den Untersuchungen Nernsts und seiner Schule anderseits bekannt sind. So ergibt sich $\log K'$ für:

1. $= \frac{-25050}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}00013 T - 0{,}2$,

2. $= \frac{-29600}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}00066 T + 3{,}6$,

$$3^{1)}. = \frac{-9450}{T} + 0{,}00008\,T + 2{,}0,$$

$$4^{1)}. = \frac{-9626}{T} - 0{,}8.$$

Ein Bild für die Genauigkeit der Formeln gewähren die folgenden Zahlen:

Reaktion	Dissociationsgrad in Prozent x	$T_{\text{beob.}}$	$T_{\text{ber.}}$
1	0,0189 0,181	1480 1802	1473 1760
2	0,00419 0,029	1300 1478	1369 1552
3	0,0037 0,01	1825 2205	1624 1898

Für Reaktion 4 wird x in die Dolezaleksche Formel der EMK ε der Chlorknallgaskette:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{p^2}{\pi x}$$

eingesetzt und liefert z. B. für den Partialdruck $\pi = 0{,}52$ mm der HCl und $p = 750$ mm $\varepsilon = 1{,}168$ statt 1,160 Volt.

Für die Bildung des Ammoniaks berechnet Nernst:

$$\log K' = \frac{-2625}{T} + 1{,}75 \log T + 1{,}3,$$

woraus für den Dissociationsgrad $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ sich $T = 893$ berechnet, ein wahrscheinlicher Wert, für den aber noch kein experimentelles Prüfungsmaterial vorliegt. Allgemein vereinfacht sich die Berechnung der Gleichgewichte nach (32), indem man ohne wesentlichen Fehler sowohl $Q' = Q_0$ setzen, wie das Glied mit dem Faktor T wegen seines kleinen Koëffizienten vernachlässigen darf.

Für heterogene Gleichgewichte leitet Nernst unter Benutzung der Verdampfungsgleichung (22) und Berücksichtigung, dass das heterogene Gleichgewicht auch eine homogene Gasphase aufweist, ab, dass

$$(36) \quad \log K' = \frac{-Q_0}{4{,}571\,T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \frac{\Sigma n \beta_0 + \Sigma \nu \beta}{4{,}571} T + \Sigma \nu C,$$

wo nur das Glied mit dem Faktor T die Grössen n (Molzahl) und β_0 enthält, die sich auf die kondensierten Stoffe beziehen. Es ist hier:

$$(37) \quad \Sigma(n\beta_0 + \nu\beta) = \frac{\Sigma n c + \Sigma \nu C_p - \Sigma \nu\, 3{,}5}{2\,T_0}.$$

1) Der Faktor von $\log T$ wird bei den Reaktionen mit gleicher Molzahl auf beiden Seiten der Gleichung = Null. In 4 wird der Faktor von T vernachlässigbar.

Diese Gleichung bewährt sich gut an den vorhandenen Messungen über die Dissociation der festen Metallchloridammoniake und stellt sogar die hierfür gefundene Regel von de Forcrand dar, wonach Q'/T eine, nahe bei 33 liegende Zahl ist. Die Nernstsche Formel zeigt sogar darüber hinaus, dass Q'/T keineswegs eine strenge Konstante ist, sondern mit der Temperatur variiert. Eine Näherungsformel aus (36) mit $Q_0 = Q'$ (also temperaturkonstanter Dissociationswärme und

$$\Sigma(n\beta_0 + \nu\beta) = 0)$$

für den Dissociationsdruck p, die für alle verschiedenen heterogenen Dissociationen gilt,

$$\log p = \frac{-Q'}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + C$$

(in der die chemische Konstante C mit ihrem ungefähren Wert 3 eingesetzt wird), liefert z. B. $Q/T = 29{,}7$ für $T = 100^0$ abs. und $Q/T = 37{,}7$, für $T = 1000^0$ abs. für den Dissociationsdruck $p = 1$.

Diese Näherungsformel bewährt sich vorzüglich für die Berechnung der Dissociationsdaten von NH_4HS, $CaCO_3$ und $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$.

Eine hochwichtige und sehr interessante Anwendung macht Nernst von seinen Formeln für die Beurteilung der Stabilität von Verbindungen. Merkliche Gleichgewichtskonzentrationen treten nämlich nur auf, wenn K' nahe an 1, also $\log K'$ nahe an 0 kommt; sehr grosse Werte von K', also $\log K'$ viel > 0, oder sehr kleine K', also $\log K'$ viel < 0, bedeuten unmerklichen oder fast vollständigen Zerfall.

Formel (32) lässt also übersehen, dass grosse Bildungswärmen im allgemeinen stabile Verbindungen geben, dass aber, wenn der Zerfall mit Vermehrung der Molzahl erfolgt, das Glied mit $\log T$ schon bei erreichbaren Temperaturen $\log K'$ in die Nähe von Null, also merkliches Dissociationsgleichgewicht, bringen kann, ebenso wie dies schon bei niedrigen Temperaturen z. B. für HJ eintritt, wo Q klein ist.

Auf diesem Wege ist sogar die Beurteilung der bisher gänzlich unbekannten Stabilität organischer Verbindungen möglich, da deren Bildungswärmen Q in grossem Umfang bekannt sind. So berechnet Nernst die Fälle der Bildung von Acetylen und Benzol aus Kohle und Wasserstoff:

Hier gilt gemäss (36):

$$\text{(a)} \quad \ldots \log \frac{(H_2)}{(C_2H_2)} = \frac{11610}{T} - 0{,}8, \text{ resp.}$$

$$\text{(b)} \quad \ldots \log \frac{(H_2)^3}{(C_6H_6)} = \frac{3740}{T} + 3{,}5 \log T + 3{,}5.$$

Aus (a) geht hervor, dass erst bei sehr hohen Temperaturen merkliche Mengen C_2H_2 beständig werden, wie es der bekannten Bildung im Kohle-

lichtbogen in H_2-Atmosphäre entspricht. Benzoldampf dagegen hat nach (b) überhaupt „keine merkliche Existenzberechtigung". Für das Gleichgewicht zwischen Benzol und Acetylen folgt aus (a) und (b):

$$\log \frac{(C_6H_6)}{(C_2H_2)^3} = \frac{31\,100}{T} - 3{,}5 \log T - 5{,}9,$$

dass also bei nicht zu hohen Temperaturen, wie der Erfahrung entspricht, C_6H_6 aus C_2H_2 entsteht.

Für die organische Chemie bei hohen Temperaturen, wo es sich also um die Bildung stabiler Gleichgewichte handelt, werden diese Formeln ein reiches und wichtiges Anwendungsgebiet finden.

(§§ 6, 7, 8.) Für das Sublimationsgleichgewicht gilt nach Nernst für die Sublimationswärme dieselbe Regel, wie die de Forcrandsche für die Dissociationswärmen. Für die Schmelz- und Umwandlungspunkte ist die Anwendung der Nernstschen Theorie an die Beschaffung genauerer Daten für die hier sehr wichtigen spezifischen Wärmen und ihre Temperaturabhängigkeit gebunden. Dann lassen sich auch hier wichtige Beziehungen zwischen den thermischen Grössen und der Lage dieser Gleichgewichtspunkte feststellen. Endlich erscheint auch die Behandelbarkeit der physikalischen Gemische, d. h. der Lösungen, nach den gegebenen Prinzipien als möglich, und es werden die Ansätze ihrer Behandlung angedeutet.

Ueberblicken wir zum Schluss den Inhalt dieser umfassenden Arbeit, so bringt sie zunächst eine Fülle wichtiger, theoretisch gestützter Interpolationsformeln für die verschiedensten thermodynamischen Beziehungen. Die bisherigen Formeln haben häufig an dem Umstand gekrankt und ihre Gültigkeit wurde dadurch beeinträchtigt, dass die Temperaturvariation der Fundamentalgrössen, wie der Reaktionswärmen und der Wärmekapazitäten vernachlässigt wurde. Eine bewunderungswürdige Beherrschung des teils in der Kinetik, teils in der Thermodynamik, teils in mannigfachen empirischen Regeln schlummernden Materials hat Nernst in den Stand gesetzt, hier mit ebenso grosser mathematischer Sicherheit, wie physikalisch-chemischem Takt zu Formeln zu gelangen, die offenbar genügend genau sind, doch aber nur die wesentlichen Grössen enthalten.

Die neue Hypothese, zu deren Prüfung die Aufstellung dieser Formeln eine notwendige Vorbedingung ist, ist die Annahme, dass die Temperaturkurven der freien und der Gesamtenergie jeder chemischen Reaktion sich nach tiefen Temperaturen zu immer mehr nähern und in der nächsten Nähe des absoluten Nullpunktes völlig zusammenfallen, während der zweite Hauptsatz nur für den absoluten Nullpunkt selbst ein Gleichwerden beider Grössen erfordert. Auf Grund dieser Hypothese lässt sich dann das Reaktionsgleichgewicht beliebiger Stoffe aus ihren thermischen Konstanten für jede Temperatur berechnen.

Wie jede neue grosse Erkenntnis auf theoretischem Gebiet, klärt auch diese Untersuchung nicht nur viele bisher gar nicht oder nur unvollkommen bekannte Zusammenhänge auf (Troutonsche Regel, de Forcrandsche Gesetzmässigkeit u. s. w.), sondern sie birgt auch eine Fülle von Anregungen zu neuen experimentellen Forschungen, und das ist ein Verdienst, das jeder Theorie einen bleibenden Wert verleiht, selbst wenn im Laufe ihres wissenschaftlichen Daseins mancherlei sich als änderungsbedürftig oder exakter formulierbar herausstellen sollte. Nernst hebt selbst hervor, dass bei der Dürftigkeit der experimentellen Grundlagen die Zukunft noch mancherlei Aufklärung über einzelne Punkte bringen müsse. Uns muss es um so bewunderungswerter scheinen, dass ein genialer Blick schon jetzt im stande war, hier einen Fortschritt der Thermodynamik zu schaffen, der im Unterschied zu der bisherigen chemischen Thermodynamik, welche im wesentlichen nur den Temperaturgang der chemischen Ereignisse zu beherrschen erlaubte, nichts Geringeres zeigt, als dass die physikalischen Konstanten chemische Tatsachen zu berechnen erlauben.

R. A.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Elektroch. Zeitschr. 12, 199—201. F. J. Machalske. Betriebsergebnisse einer Anlage zur Darstellung von **Kohlenstoffchloriden**. Verf. teilt Abbildungen zweier Oefen (photographische Aussenansichten) mit, von denen der eine auch für Darstellung von Phosphor und Phosphorchlorid geeignet ist. Ferner wird eine Kostenrechnung für die CCl_4-Darstellung gegeben. Einmal sind die Maasse in dem berüchtigten englischen Maasssystem gegeben (Gallonen, Pfund) und dann ist die Rechnung auch nicht ganz richtig durchgeführt. Z. B. dürfte 1 % für Amortisation und Reparaturen etwas knapp sein. H. D.

ib. 201—205. Kausch. Neue Apparate zur Erzeugung von **Ozon** (Fortsetzung.) Verf. beschreibt Apparate von Lavollay und Marie (Franz. Pat. Nr. 322240), Miller und Ashley (Amerik. Pat. Nr. 742341), Chadefaux (Franz. Pat. Nr. 327291), Labille (Franz. Pat. Nr. 336530), Gosselin (Franz. Pat. Nr. 342295) an der Hand übersichtlicher Figuren.

ib. (Februar 06), 223—228. Derselbe. Dasselbe. Apparate von Wessels de Friese (Franz. Pat. Nr. 342658), Sharp (Amerik. Pat. Nr. 481676), Oudin (Franz. Pat. Nr. 347148, Franz. Zusatzpat. Nr. 3837), Schneller (Engl. Pat. Nr. 23370 von 1903), Amaury de Montlaur (Engl. Pat. Nr. 12541 von 1904), Wessels de Friese (D. R.-P. Nr. 162911), Rosenberg (Engl. Pat. Nr. 4548 von 1903).

ib. (März 06), 252—255. Derselbe. Dasselbe. Wokes (Engl. Pat. Nr. 10251 von 1903), d'Arsonval (Engl. Pat. Nr. 27358 von 1903 und Nr. 12061 von 1904 auch D. R.-P. Nr. 158270). H. D.

ib. (Januar 06), 206—210. R. S. Hutton und J. R. Beard. Bemerkungen über Wärme-Isolation mit besonderer Berücksichtigung der beim **Ofen**bau verwendeten Materialien. Verf. beschreibt ein Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit körniger Materialien. Das Material liegt zwischen zwei dicken Metallscheiben, in denen Thermometer stecken. Auf der oberen liegt ein Hohlcylinder, der durch Dampf geheizt wird. Zur Berechnung muss auch die Abkühlungsgeschwindigkeit der Metallplatten bekannt sein. Verff. geben eine Tabelle von thermischen Leitfähigkeiten, geben aber nicht an, auf welche Einheit dieselben bezogen sind. Zum Vergleich können aber die Zahlen dienen:

Kieselgur	0,00013,
kalz. MgO	0,00016—50,
Kalk	0,00029,
Ziegel	0,00028,
Quarz	0,00037,
Graphit	0,00040,
Carborundum	0,00050,
Sand	0,00060.

Von diesen Stoffen sind nur die gegen hohe Temperaturen unempfindlichen für Oefen zu gebrauchen, auch dürfen sie bei hohen Temperaturen möglichst wenig die Elektrizität leiten. In letzter Beziehung ist Kieselgur am besten. H. D.

ib. 213—215. Elektrometallurgie des **Eisens.** Diese Fortsetzung behandelt den Héroult- und Keller-Prozess.

ib. (Februar 06), 232—233. Dasselbe. Prozess Keller und Harmet.

ib. (März 06), 259—261. Dasselbe. Prozess Kjellin.

ib. (Februar 06), 221—223. M. U. Schoop. Ueber einen neuen elektrischen **Ofen** mit Kryptolheizung. Ein Cylinder zur Reduktion von z. B. Eisenoxyd mittels H_2, der mit Kryptol geheizt wird.

ib. 235—236. **Isolationsleitfähigkeit** von Preolit. Eine Anstrichfarbe, die nicht abspringt, säurefest ist und gut isoliert (Firma A. Prée in Dresden). Die Angabe über Isolationsfähigkeit lautet: Zwei mit Preolit bestrichene Cu-Drähte, 1 cm voneinander entfernt, 500 Volt, zeigten keinen Elektrizitätsausgleich durch die Luft; wie das konstatiert ist, ist leider nicht mitgeteilt. H. D.

ib. (März 06), 243—244. Ed. Haag. Ein neuer Apparat zur Gewinnung des **Magnesiums.** Das Prinzip des Apparates lässt sich ohne Figur nicht wiedergeben. Da er aber für eine wirkliche Mg-Darstellung in grösseren Mengen viel zu kompliziert ist, lohnt sich eine Wiedergabe der Figur nicht. H. D.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Th. A. Edison. D. R.-P. Nr. 174676, Kl. 21b, Gruppe 25. Patentiert vom 7. 1. 03 ab, ausgegeben am 10. 9. 06. Elektrischer **Sammler** mit alkalischen Elektrolyten, dessen negative Polelektrode ein in dem Elektrolyten unlösliches, hochoxydierbares Metall als wirksame Masse aufweist. Das Verfahren bezieht sich hauptsächlich auf das Nickeloxyd-Eisenelement, doch kann es auch auf andere Elemente mit hochoxydiertem Elektrodenmaterial, z. B. Co, angewandt werden; Zweck ist eine konstante hohe EMK und leichte Reduktion des wirksamen Materials bei der Ladung: Zu dem Zweck wird Hg oder ein anderes edles Metall, Cu oder Ag, zugesetzt. Die Kapazität der Elektroden ist so zu bemessen, dass eine Oxydation dieser Zusätze, wodurch eine Auflösung des Zusatzes im Elektrolyten eintreten könnte, nicht zu befürchten ist; am besten sind die Kapazitäten so zu wählen, dass auch das Eisenoxyd nicht vollkommen reduziert wird. Am zweckmässigsten verfährt man so, dass eine passende Menge von Kupferammoniumverbindungen und gefälltem HgO mit fein verteiltem Eisen verrührt wird. Die Verbindungen werden dadurch sofort reduziert und NH_3 entweicht; die besten Mengenverhältnisse sind 64 % Fe, 30 % Cu und 6 % Hg. Ag statt Cu ist ebenso gut, aber zur Zeit noch zu teuer. Nimmt man Hg ohne Cu, so ist 20 % Hg die beste Zusammensetzung. Aber Amalgam ist besser, da es sich nicht so leicht wie Hg zu kleinen Tropfen sammelt. Das Eisen überzieht sich mit einer feinen Lage von Amalgam mit einem geringen Gehalt von Eisenoxyd. Die Masse wird in Kuchen gepresst. Die Herstellung der Mischung kann natürlich auf mancherlei Weise geschehen, z. B. Vermischen von Eisenoxyd mit Kupfer- und Quecksilberoxyd und Reduktion durch Elektrolyse oder durch H_2 u. s. w. H. D.

Akkumulatoren-Fabrik, A.-G. Berlin. D. R.-P. Nr. 175214. Zusatz zum Patent Nr. 174220 vom 10. 6. 05. Kl. 21c. Gruppe 44. Patentiert vom 31. 1. 06 ab, ausgegeben am 5. 9. 06. Einrichtung zur Ladung transportabler **Sammler**batterieen aus einem Drei- oder Mehrleiternetze. Nach dem Hauptpatent schaltet man eine Hilfsbatterie mit der zu ladenden in Reihe, zuerst zur Erniedrigung der Ladungsspannung in gleicher, am Schluss zur Erhöhung der Ladungsspannung in entgegengesetzter Richtung wie die zu ladende. Bei Dreileitersystemen lässt sich eine wesentliche Ersparnis dadurch erreichen, dass dieselbe Hilfsbatterie gleichzeitig einer zu ladenden Batterie entgegen-, einer anderen gleichgeschaltet ist. Fig. 285 zeigt solche Schaltweise. $+AL$ und $-AL$ sind die Aussenleiter, ML der Mittelleiter, HS eine Hilfsschiene, H die Hilfsbatterie, B_1, B_2, B_3 und B_4 sind die zu ladenden Batterieen in verschiedenem Ladungszustande. B_1 befindet sich im Anfangsstadium, ihr ist die Hilfsbatterie H gleichgeschaltet. B_2 und B_4 stehen im mittleren Ladungsstadium, sie sind direkt an die Leiter angeschaltet, und zwar je eine zwischen Mittelleiter und einen der Aussenleiter, damit die Stromquelle nicht unsymmetrisch beansprucht wird. B_3, die sich am Endstadium der Ladung befindet, ist der Hilfsbatterie entgegengeschaltet. Man sieht, dass die Ladeströme von B_1 und B_3 nur dann durch die Hilfsbatterie gehen, wenn Unterschiede der Stromstärken vorhanden sind, und zwar nur die Differenz der Ladeströme, so dass H eine viel kleinere Kapazität zu haben braucht, als bei der Lade-Einrichtung

nach dem Hauptpatent; da nun jede Ladung und Entladung mit Energieverlust verknüpft ist, ist die neue Anordnung sparsamer. Eine Figur der Patentschrift gibt ein genaues Schaltungsschema für die praktische Durchführung. Um die hierbei nötige Polumschaltung an beiden Batteriepolen zu vermeiden, ist noch die Anordnung Fig. 286 konstruiert worden. Hier liegt zu beiden Seiten des Mittelpunktes je eine Hilfsbatterie H_1 und H_2 und eine Hilfsschiene HS_1 und HS_2. Die Batterieen B_2 und B_5 befinden sich im mittleren Ladestadium, B_1 und B_4 im Anfangs- und B_3 und B_6 im Endstadium. Man sieht, dass

Fig. 285.

Fig. 286.

auch hier die Hilfsbatterieen nur von der Differenz der Ladeströme durchflossen werden. Auch hierfür gibt die Patentschrift ein ausführliches Schaltschema.

H. D.

Max Schneider. D. R.-P. Nr. 175213, Kl. 21b, Gruppe 22. Patentiert vom 21. 5. 05 ab, ausgegeben am 6. 9. 06. Positive Polelektrode für elektrische **Sammler**, die gemäss Patent Nr. 154224 aus trichterförmigen, übereinander geschichteten, an einem zentralen Bleikern festigten und in radialer Richtung eingeschalteten Metall-Lamellen gebildet ist. Fig. 287 zeigt den Vorschlag im Schnitt, Fig. 288 in Aufsicht. Eine hohle Bleiröhre, durchlöchert, um Zirkulation des Elektrolyten zu ermöglichen, trägt Lamellen *a*, trichterförmig, mit Einschnitten *b* und am Rande der Einschnitte aufgekrempt *c*, damit die Masse, die zwischen die Lamellen gestrichen ist, besser hält.

H. D.

C. F. Boehringer & Söhne. D. R.-P. Nr. 174737, Kl. 12i, Gruppe 28. Patentiert vom 27. 11. 03 ab, ausgegeben am 7. 9. 06. Verfahren zur Herstellung von **Alkalinitriten** aus den entsprechenden Nitraten. Schönbein (Journ. f. prakt. Chemie **1861**, 204 ff.) fand, dass bei der Einwirkung von *Zn*-Amalgam auf $NaNO_3$-Lösungen Nitrit entsteht, und dass diese Reaktion in der Wärme rascher verläuft als in der Kälte. Seine Angaben sind indessen rein qualitativer Natur und lassen nicht erkennen, in welcher Weise *Na*-Amalgam auf die NO_3-Lösungen einwirkt. Die Reaktion des reinen *Na* erwähnt er flüchtig, gibt aber nicht dessen Verhalten gegen warme oder heisse Nitratlösungen an. Später hat dann Divers (Chem. News **28**, 206 [1871]) gezeigt, dass bei der Einwirkung von *Na* und *Na*-Amalgam auf kalte $NaNO_3$-Lösungen zwar $NaNO_2$ entsteht, dass aber die Reaktion nicht bei dieser Stufe stehen bleibt, sondern zu N_2O und Hyponitrit führt.

Dasselbe fand Zorn (Ber. **12**, 1509 [1879]), der bei der elektrolytischen Reduktion einer kalt gehaltenen Salpeterlösung an einer *Hg*-Kathode Hypo-

Fig. 287.

Fig. 288.

nitrit gewann. E. Müller (Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 [1901]) ermittelte, dass das Depolarisationspotential des $NaNO_3$ am *Hg* tiefer liegt als das des $NaNO_2$, dass also Nitrit der bessere Depolarisator ist.

Auch an *Cu*-Kathoden scheint in kalten Lösungen das Nitrit der bessere Depolarisator zu sein, wenigstens fanden Gladstone und Tribe (Ber. **11**, 717 [1878]), als sie eine Nitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur und unter Verwendung eines Asbestdiaphragmas, sowie einer löslichen Anode (Zink) elektrolysierten, unter den Reduktionsprodukten merkliche Mengen NH_3.

Ein Verfahren von Belleville & Taquet (Franz. Patent Nr. 264711; Moniteur scientifique, Choix de Brevets 1898, S. 31) arbeitet ohne Diaphragma und mit Anoden, die von Salpetersäure leicht angegriffen werden. Bei dem Verfahren des Amerik. Patentes Nr. 670201, welches gleichfalls kein Diaphragma anwendet und eine in HNO_3 lösliche Anode (Zink) benutzt, wird zweifellos auf die Gewinnung von Zinkoxyd hingearbeitet, jedenfalls ist das Verfahren ungeeignet zur Nitritdarstellung; denn nimmt man Zink, wie vorgeschrieben, als Anode, so bildet sich im Elektrolyten beim Umsatz des entstehenden $Zn[NO_3]_2$ mit $NaOH$ immer etwas Natriumzinkat, und es wird dann sofort etwas Zink auf der Kathode abgeschieden. Aus welchem Material diese also ursprünglich auch bestehen mag, sie wird in kürzester Zeit in eine für die

Nitritgewinnung auf die Dauer ganz untaugliche Zinkkathode verwandelt.

Die in demselben Patent benutzte warme Lösung erscheint vollends unmöglich, weil in dem niemals ganz neutralen Elektrolyten *Zn* in Lösung gehen und NH_3 erzeugen würde.

In der vorliegenden Patentschrift Nr. 174737 wurde von der Erwägung ausgegangen, dass die Lage der von Müller gefundenen Depolarisationspotentiale des Nitrats und Nitrits, die von diesem Autor in kalten Lösungen gemessen wurden, eine Verschiebung erleiden könne, wenn mit siedend heisser Lauge gearbeitet wird; anderseits wurde vermutet, dass die von Divers (l. c.) beobachtete Ueberreduktion bei Anwendung von *Na*-Amalgam ihren Grund in zu grosser Konzentration des Amalgams gehabt habe.

Es ergab sich, dass der nascente elektrolytische Wasserstoff das $NaNO_3$ an einigen Kathodenmaterialien mit sehr guter Ausbeute zu Nitrit reduziert, wenn man siedende Lösungen verwendet. Insbesondere findet man am *Hg* vorzügliche Ausbeuten, obwohl man nach den Arbeiten von Zorn, Divers, Schönbein, E. Müller und anderen weit eher eine erhöhte Hyponitritbildung und somit grosse Stickstoffverluste hätte erwarten dürfen. Geht man dieser Erscheinung auf den Grund, so findet man, dass Amalgame von einer solchen Verdünnung, wie sie die Elektrolyse selbst bei Anwendung von hohen Stromdichten (1000 Amp/qm und darüber) liefert, auf siedende Nitratlösung überwiegend unter Nitritbildung einwirken; indessen sind beim *Hg* und den amalgamierten Kathoden noch andere Faktoren von bestimmendem Einfluss, z. B. die Höhe der Stromdichte, die Konzentration des Elektrolyten, seine Alkalität und Bewegung.

Beispiel 1. Auf den Boden eines cylindrischen elektrolytischen Apparates, in dessen Deckel eine als Diaphragma dienende Zementzelle eingehängt ist, wird eine etwa 2 cm hohe *Hg*-Schicht gegossen, in die eine zugleich als Verdrängungskörper dienende Heizschlange aus unangreifbarem Material (z. B. Eisen) und die in ein Platinstück endigende Stromzuführungsvorrichtung verlegt wird. Schlange und Stromzuführungskabel werden innerhalb des Elektrolyten isoliert. Der Kathodenraum mit mässig schnell laufendem Rührer wird etwa zu Dreiviertel mit einer mindestens 6 n. siedend heisser Salpeterlösung gefüllt. Der Anodenraum enthält mehrfach-normale $NaOH$ oder, wenn auf die Gewinnung von Aetznatron und Chlor neben Nitrit abgezielt wird, eine kaltgesättigte $NaCl$-Lösung, die etwas alkalisch gemacht ist. Anode (horizontal) ist Platin, Kohle oder Eisen; Stromdichte 1000 Amp/qm und mehr, 110 bis 120° C. (je nach der Konzentration), also nahe beim Siedepunkt. Spannung etwa 3 bis 4 Volt; die anfänglich 100prozentige Stromausbeute sinkt nur ganz langsam. Wenn der Elektrolyt eine genügende Konzentration an Natriumnitrit ($NaNO_2$) erreicht hat, wird die Elektrolyse unterbrochen und das Nitrit nach bekannten Methoden isoliert.

Beispiel 2. Eine etwa 6 n. $NaNO_3$-Lösung wird in einem Gefässe, dessen Boden 2 cm hoch mit Quecksilber bedeckt ist, im Sieden gehalten. In das Quecksilber lässt man flüssiges, z. B. 0,3 bis 0,4 prozentiges elektrolytisch gewonnenes *Na*-Amalgam in der Weise einlaufen, dass das Amalgam nicht eher mit der Nitratlösung in Berührung kommen kann, als bis es sich in dem den Boden bedeckenden *Hg* aufgelöst hat. Durch einen am Boden des Gefässes befindlichen Stutzen läuft eine der Zufuhr an Amalgam und der Geschwindigkeit der Reaktion entsprechende *Hg*-Menge ab, um im elektrolytischen Apparat aufs neue mit *Na* angereichert zu werden. Wenn die Lösung genügend Nitrit enthält, ersetzt man sie durch eine neue Lösung.

AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

H. Leitner. **Akkumulatoren.** Nr. 7720 (10. 4. 05). Platten, welche in bekannter Weise aus Bleioxyd und einem Ammoniumsalz, z. B. $(NH_4)_2SO_4$, hergestellt werden, werden einer Temperatur, z. B. 200°, ausgesetzt, bei der das NH_4-Salz zerfällt und somit durch das Entweichen des NH_3 die Masse porös macht.

G. W. Johnson. **Elektrolyse, Farbstoff.** Nr. 7835 (12. 4. 05). Leukogallocyan-Farbstoffe, wie in den Patentschriften Nr. 21415 (1898), 4551 (1902) und 3497 (1905) beschrieben, werden durch Elektrolyse des gelösten oder suspendierten Farbstoffes reduziert. Z. B. enthält der Kathodenraum ein *Pt*-Blech und Gallaminblau GM in wässeriger, HCl-haltiger Lösung. Die Anode ist Kohle, umspült von HCl-Lösung. Die Reduktion geschieht bei 70 bis 80° und die Leukoverbindung wird dann ausgesalzen. Ein anderes Beispiel: Gallocyanin DH wird in H_2SO_4-Lösung aufgewirbelt, mit *Pb* als Elektroden und H_2SO_4 als Anodenflüssigkeit elektrolysiert. Die Leukoverbindung scheidet sich in kristallinischer Form ab. Eventuell werden Salze von *Sn*, *Ti* oder dergl. hinzugefügt.

W. Fennell. **Akkumulator.** Nr. 7903 (13. 4. 05). Hartes, poröses und nichtleitendes Material, unlöslich im Elektrolyten, in Form von Rädern, Röhren, unregelmässigen Stücken, Holzwerk, Honigwaben, Rahmenwerk oder dergl. wird mit der aktiven Masse überzogen. Die Honigwabe z. B. besteht aus Bimmsstein, gebranntem Ton, Asbest, Seifenstein, Schiefer oder dergl. Die aktive Masse in Pulverform wird hineingeblasen, nachdem der poröse Körper angefeuchtet ist, oder wird chemisch darin erzeugt. Der Ueberzug wird eventuell elektrolytisch verstärkt. Die aktive Masse für die +-Platten ist Oxyd von *Pb*, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cu*, für die —-Platten *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Cu*, *Mn*. Fig. 289 zeigt eine, aus solchen imprägnierten Stäben zusammengebaute Elektrode mit einem centralen Metallleiter *d*, durch ein Band *e* zusammengehalten (Gummi, Asbest oder dergl.). Fig. 290 zeigt ein Bleigefäss *g* mit Zuleitung *h*, mit granulierter imprägnierter Masse *b* gefüllt. H. D.

Fig. 289. Fig. 290.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 24. September 1906:

12g. W. 24685. Verfahren zur Abscheidung von in wässerigen Flüssigkeiten gelösten Kolloïdstoffen. K. Winkelblech, Cassel. 1. 11. 05.

12k. C. 14705. Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus den Carbiden der Erdalkalien. O. F. Carlson, Stockholm. 16. 6. 06.

12p. D. 15010. Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. 13. 8. 04.

12p. M. 26918. Verfahren zur Darstellung von saurem und neutralem Cotarninphtalat; Zus. z. Pat. 175079. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 10. 2. 05.

Vom 27. September 1906:

21b. R. 21494. Verfahren, um Trockenelemente, bei denen als Verdickungsmittel Mehl oder andere quellungsfähige Körper dienen und bei welchen die Erregermasse in unwirksamem Zustande eingefüllt wird, durch Zusatz von Wasser stromliefernd zu machen. O. Rutkowsky, Hamburg. 11. 8. 05.

21b. T. 10446. Trockenelement. E. Talén, Stockholm. 31. 5. 05.

21e. A. 11896. Registrierendes Kapillarelektrometer. J. T. Armstrong und A. Orling, London. 23. 3. 05.

22f. T. 10408. Verfahren zur Darstellung von basischen, in Wasser unlöslichen Bleisalzen. Toelle & vom Hofe, Köln-Deutz. 16. 5. 05.

22f. T. 10409. Verfahren zur Darstellung von basisch schwefelsaurem Blei. Toelle & vom Hofe, Köln-Deutz. 16. 5. 05.

40a. St. 9874. Verfahren zur Zugutemachung von zinkhaltigem Gut unter gleichzeitiger Ausnutzung des in Zinkhüttenrückständen enthaltenen Zink- und Kohlenstoffgehaltes. G. Stolzenwald, Valea Calugareasca, Rumänien. 7. 11. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 27. September 1906:

21h. Sch. 21046. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung hoher Temperaturen durch gemeinsame Anwendung chemischer und elektrischer Energie. 5. 6. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 24. September 1906:

12f. 176944. Rohr für die Konzentration von Säuren und anderen, Metall angreifenden Flüssigkeiten. G. Krell, Bruchhausen bei Hüsten in Westf. 1. 4. 05.

12i. 177281. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelblüte. A. Walter, Neapel. 30. 12. 04.

12k. 177172. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat. W. Feld, Hönningen a. Rh. 2. 2. 05.

12o. 177053. Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldyd. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13. 7. 05.

12o. 177054. Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylamid aus Salicylamid durch Acetylieren. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 12. 8. 05.

12o. 177173. Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material. The California Products Company, New York. 17. 1. 05.

12o. 177290. Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 21. 5. 04.

12o. 177291. Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol; Zus. z. Pat. 177290. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 28. 5. 04.

21b. 177216. Aus rostförmigen, unter Zwischenschaltung poröser Einlagen in einem Rahmen horizontal übereinander aufgeschichteten und mit wirksamer Masse gefüllten Plattenelementen bestehende Sammlerelektrode. W. Morrison und C. C. Bulkley, Chicago. 21. 2. 05.

21b. 177217. Trennungsplatten, Hüllen und dergl. aus Nitrocellulosegeweben für die Elektroden von Primär- und Sekundärelementen. C. T. Dörr, Ohligs, Rheinl. 16. 3. 05.

21b. 177218. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Vermischen der wirksamen Masse mit solchen Stoffen, welche, wie tierische Haare, Wolle, im Betriebe des Elementes von selbst wieder entfernt werden. E. L. Oppermann, London. 4. 4. 05.

21c. 177252. Verfahren zur Herstellung geformter fester Körper aus Siliciumcarbid durch Formen des gepulverten Siliciumcarbids mit oder ohne Hilfe eines Bindemittels. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 25. 10. 04.

21c. 177253. Abdichtung für elektrische Kohlewiderstände. L. Bradley und St. Allen, Milwaukee, V. St. A. 13. 1. 05.

21c. 177258. Verfahren zur Herstellung einer Isolation auf metallischen Leitern. E. Berneaud, Meissen. 5. 12. 03.

21c. 177259. Einrichtung zur elektrischen Zugbeleuchtung. Accumulatoren- und Elektricitätswerke Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin. 1. 11. 04.

21c. 177268. Einrichtung zur Verhinderung der Ueberladung einer Sammlerbatterie. Gesellschaft für elektrische Zugbeleuchtung m. b. H., Berlin. 3. 12. 05.

21h. 177177. Elektrischer, durch Induktionsströme beheizter Ofen in Gestalt einer Bessemerbirne. A. Fauchon-Villeplée, Paris. 21. 9. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 30. 10. 03 anerkannt.)

22f. 177297. Verfahren zur Darstellung von Zinkhydroxyd. P. Ch. E. Meyer, Lyon, Frankr. 16. 10. 04.

40a. 176966. Stampfmühle mit im Mörser angebrachter Amalgamierplatte. P. N. Nissen, Prescott, V. St. A. 17. 2. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 03, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 29. 2. 04 anerkannt.)

BÜCHERSCHAU.

Ausführliches Handbuch der Photographie. I, 2: Photochemie. Von Prof. Dr. **J. M. Eder.** 3. Auflage. VIII und 534 S. mit 251 Abbildungen. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 15 Mk.

Von dem grundlegenden Werke der Photographie, dessen ersten erschienenen Teil der neuesten Auflage wir bereits **12**, 243 ankündigten, liegt nunmehr derjenige Teil vor, der für den Chemiker das Hauptinteresse bildet. Der Gegenstand dieses Teiles ist nicht etwa die spezielle photographische Chemie, d. h. die Chemie der Entwicklungsmethoden u. s. w., sondern allgemein die photochemischen Reaktionen, natürlich mit besonderer Berücksichtigung derjenigen, die für die Photographie von praktischer Bedeutung geworden sind. Dem Fortschritt der Wissenschaft ist in der Neuauflage besonders dadurch Rechnung getragen worden, dass auch die photochemischen Wirkungen der neuen unsichtbaren Strahlenarten mit abgehandelt sind.

Die grosse eigene Erfahrung des Verfassers auf diesem Gebiete und die sorgfältigste Berücksichtigung der sehr verzweigten Literatur, in der Eder seines gleichen sucht, haben hier wiederum eine Darstellung zu stande gebracht, die jedenfalls an Vollständigkeit nichts zu wünschen übrig lässt und die eine Fülle von Anregungen für die theoretische Photochemie gibt oder in sich schliesst. Auch die Ionentheorie, die in vieler Beziehung mit der Photochemie in engsten Kontakt kommt, ist in dieser Neuauflage aufs gründlichste mit berücksichtigt und verarbeitet worden.

Es ist nach dem Gesagten überflüssig, ein besonderes Wort der Empfehlung für dieses einzig dastehende Werk der Photochemie und Photographie hinzuzufügen. Niemand, der auf diesem Gebiete arbeiten oder sich orientieren will, kann einen besseren Ratgeber als dieses Buch finden. R. A.

Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse. Von **Julius Thomsen**-Kopenhagen. Autorisierte Uebersetzung von Prof. Dr. **J. Traube**-Charlottenburg. XVI und 382 S. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 1906. Preis 12 Mk.

Wie der Uebersetzer in seinem Vorwort zu dem vorliegenden Buche mit Recht bemerkt, sind die Untersuchungen des dänischen Thermochemikers Thomsen so umfassend und von so grundlegender Bedeutung, dass es sicherlich als ein verdienstliches Beginnen zu betrachten ist, sie einem weiteren Kreise leichter zugänglich zu machen. Die grosse Ausgabe der Thomsenschen thermochemischen Untersuchungen in vier Bänden ist selbst im Antiquariatsbuchhandel so kostspielig, dass man Bedenken tragen wird, sie sich anzuschaffen. Aus dieser Erwägung hat Thomsen sein gesamtes Zahlenmaterial unter wesentlicher Kürzung des begleitenden Textes zunächst in dänischer Sprache neu herausgegeben, und die Uebersetzung dieses Werkes stellt das vorliegende Buch dar. Bei der immer grösseren Wichtigkeit, die die Thermodynamik für die Chemie gewinnt, und demgemäss auch die thermochemischen Daten erhalten, darf man diese Neuerscheinung nur aufs allerwärmste begrüssen, und so wird sich das Buch sicherlich einen grossen Freundeskreis erwerben.

Auf den Inhalt im einzelnen einzugehen, ist angesichts seiner wesentlich zahlenmässigen Natur nicht wohl angängig. Als eine zu bemängelnde Aeusserlichkeit ist hervorzuheben, dass die Atomkoëffizienten in den Formeln bald als Exponent, bald als Index gestellt sind. Eine Neuauflage sollte hierauf achten und sie aus bekannten Gründen nur in letzterer Weise setzen. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Monographieen über chemisch-technische Fabrikationsmethoden, Bd. I: Der Fabrikchemiker, seine Ausbildung und Stellung. Von L. M. Wohlgemuth. 36 S. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 1 Mk.

Leitlinien der Chemie. Sieben Vorträge aus der Geschichte der Chemie. Von W. Ostwald. 308 S. Akademischer Verlag, Leipzig. 1906.

Jahrbuch der Chemie. Von R. Meyer. XV. Jahrgang, 1905. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906.

Handbuch der Elektrochemie: Die elektrischen Oefen. Von Wilhelm Borchers. 2. Auflage. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Der elektrische Strom und seine wichtigsten Anwendungen. Von W. Bermbach. 3. Auflage. 445 S. Verlag von Wiegand, Leipzig. Preis 12 Mk.

Practical Methods of Inorganic Chemistry. Von F. Mollwo Perkin. 155 S. Verlag von A. Constable & Co., London. 1906. Preis 2 sh. 6 d.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Prof. Dr. Rubens hat den Ruf als Nachfolger Drudes angenommen. Ferner wurde der a. o. Professor der Physik Dr. A. Wehnelt in gleicher Eigenschaft und als Abteilungsvorsteher an die Berliner Universität berufen. — Prof. Dr. W. Nernst ist von der Yale-University in New Haven, dem früheren Wirkungsort von Willard Gibbs, eingeladen worden, daselbst Vorlesungen über Anwendung der Thermodynamik auf Chemie und Physik zu halten. Er ist vor einigen Tagen nach Amerika abgereist.

Bonn. Die Firma Krupp schenkte dem Physikalischen Institut einen grossen spektroskopischen Apparat, und A. Raky-Erkelenz liess dem Institut ein Maschinenhaus erbauen und mit elektrischen Maschinen ausstatten.

Göttingen. Dr. A. Berstelmeyer habilitierte sich für Physik.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 12. Oktober 1906. Nr. 41. (S. 749—768.)

DIE ROLLE DER METALLHYDRIDE BEI REDUKTIONSREAKTIONEN UND NEUE DATEN ZUR ERKLÄRUNG DER FRAGE ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG EINIGER FETTE UND TRANE[1]).

Von *Sergius Fokin.*

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit der Elektroreduktion der ungesättigten organischen Säuren begann zuerst Professor Marie[2]) sich zu beschäftigen. Jedoch tragen seine Versuche nicht den Charakter von etwas Vollendetem und beschränken sich auch nur auf drei Säuren: Fumarsäure, Zimmtsäure und Aconitsäure.

Bald nach ihm machte Petersen[3]) eine Mitteilung über die Elektroreduktion der Oleïnsäure.

Beim Lesen dieser Arbeit fällt vor allem der Unterschied auf zwischen der von Petersen angegebenen Ausbeute der elektrischen Energie (nach der berechneten Gasmenge) und den (als Beispiel) angeführten Versuchen[4]). Einerseits erreicht sie 64 %, anderseits übersteigt sie nicht die Grenze 10 bis 12 %.

Der zweite Umstand, welcher Bedenken hervorruft, ist die Abhängigkeit des Gelingens des Prozesses von der Dauer des Stehens der Oleïnsäurelösung in Aethylalkohol (angesäuert mit HCl oder H_2SO_4). Die Rätselhaftigkeit der Erscheinung wird weder von Petersen, noch von Professor Marie gelöst, welcher sich ganz solidarisch mit Petersen erklärt[5]).

Beide Forscher führten Versuche mit vielen Metallen als Elektroden aus und kamen zu dem Schluss, dass der Charakter der Kathode keinen merkbaren Einfluss auf die Vollständigkeit und Geschwindigkeit der Reaktion hat. Ausser *Ni* wandte Petersen *Pb*, *Pt*, *Zn*, *Hg* an: Marie gebrauchte *Pt*, *Cu*, *Pb*, *Sn*, *Al*.

Ob nun beide Autoren mit ihrer Anschauungsweise recht haben, wird aus folgendem ersichtlich.

In den von Petersen angegebenen Bedingungen (bei Anwendung eines Nickeldrahtnetzes als Kathode) übertrifft die Stromutilisation auf keinen Fall 10 bis 12 %, wie ich schon viele Male kontrolliert habe, und dabei muss man, um die Reaktion bis ans Ende zu führen, die Stearinsäure, die sich schon gebildet hat, mehrfach umkristallisieren, widrigenfalls hört die Reaktion bei einer gewissen Grenze auf.

Ja, noch mehr — nicht gar so selten — muss man die Fettsäuren ganz abscheiden durch Zusatz einer grossen Wassermenge zu der Lösung und dann den Prozess fortsetzen, indem man sie in einer frischen Quantität Alkohol löst. Ferner ist auch die Zusammenstellung des Apparates unbequem. Viel zweckmässiger ist es, den Kathodenraum innerhalb einer porösen Tonzelle zu verlegen, da man dann die Temperatur leicht regulieren kann, indem man in die Zelle einen Schlangenkühler einsetzt.

Wie langsam der Prozess verläuft, kann man aus folgendem Beispiel ersehen.

Versuch 1.

Angewandt: 50 g Fettsäuren aus Leinöl.

Man leitete einen Strom von 10 Amp. 10 Stunden lang durch, ebenso einen solchen 4 Stunden lang. Gewonnen wurden 7 g und 7,5 g Stearinsäure. Man verdünnte mit Wasser und extrahierte die Säuren mit Petroläther, löste in Alkohol und leitete einen Strom von 2 Amp. 11 Stunden, von 4 Amp. 3 Stunden, von 7 Amp. 4 Stunden lang durch. Gewonnen wurden 7 g, 7 g und 8,1 g Stearinsäure.

Der Ersatz des Lösungsmittels — Aethylalkohol — durch Methylalkohol oder Aceton hat auf die Ausbeuten keinen Einfluss, obgleich Aceton, wegen der grösseren Löslichkeit von Oleïn- und Stearinsäure in demselben, am zweckmässigsten ist. Aber ausserdem hat Aceton noch den Vorteil, dass bei seiner Anwendung die Bildung von Methyl- und Aethylester der beiden Säuren vermieden wird, wodurch die Ausbeute der reinen Stearinsäure sich vergrössert, ohne dass man eine überflüssige Operation: Verseifen mit Alkalien, ausführen muss. Die Esterbildung beim Arbeiten mit Alkoholen führt sehr leicht zu Irrtümern, falls man die Reaktion nach dem Erstarrungspunkte in verschiedenen Versuchsmomenten kontrolliert, infolge der Bildung relativ niedrig schmelzender Ester. Der Erstarrungspunkt wird in dem Maasse, wie man den Strom durchleitet, bisweilen nicht nur erhöht, sondern umgekehrt herabgedrückt.

Z. B. in einem der Versuche:

1) Uebersetzt von Ch. Chorowu-Zürich.
2) Compt. rend. **136**, 1331 (1903).
3) Z. f. Elektroch. **11** [34], 549.
4) Marie hat auch nicht mehr als 10 % der Stromausbeute des Stromes erhalten (siehe Z. f. Elektroch. **11** [38], 644).
5) ib. 644.

Versuch 2.

Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren war nach:

$3^1/_4$	Stunden	der	Stromleitung	28^0,
4	"	"	"	37^0,
$4^3/_4$	"	"	"	38^0,
$5^1/_3$	"	"	"	40^0,
$6^1/_4$	"	"	"	35 bis 36^0.

In der Tat aber, nach vorheriger Verseifung mit Kaliumhydroxyd, wurden Fettsäuren gewonnen, die bei $50,5^0$ erstarren. Wie die Beobachtung lehrt, ist die Spannung von 4 bis 30 und mehr Volt und die Stromstärke, die in weiten Grenzen geändert wird, von geringer Bedeutung für den Fortschritt des Prozesses.

Behufs Vergrösserung der Stromausbeute beschloss ich, eine Porenkathode anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurde eine Kohlenelektrode vom Durchmesser 5 bis 6 cm angewendet, durchbohrt und durch ihre Wände unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule (welche zuweilen bis 2 m Höhe erreichte) eine Oleïnsäurelösung (1 : 10) (nicht nur in Alkoholen und Aceton, sondern auch in Aethyläther) in einen Porencylinder durchgedrückt, welcher als Diaphragma diente (manchmal beseitigte man den Cylinder, allein das hat sich als weniger zweckmässig erwiesen).

Ganz zufällig machte ich folgende Beobachtung: Anfangs bedeckte ich, um die Leitfähigkeit der Kohlenkathode zu steigern, dieselbe galvanoplastisch mit einer Nickelschicht. Die Resultate waren sehr befriedigend, sowohl bezüglich der Erhöhung der Stromausbeute, als auch nach der Oekonomie an Lösungsmittel.

Um den Widerstand des Kohlencylinders gegen das Durchgehen der Flüssigkeit durch seine Wände zu verringern, wurde die Aussenschicht samt dem aufgetragenen Nickel etwas entfernt, und zu meinem grössten Erstaunen verlief die Reaktion sehr schlecht. Je mehr Wiederholungen gemacht wurden, um so schlechter ging der Prozess und zuletzt, kann man sagen, bekam ich fast keine Stearinsäure.

Stützt man sich auf die Daten von Petersen und Marie, so ist eine solche Erscheinung ganz unerwartet und lässt sich in keiner Weise erklären.

Nach einer ganzen Reihe misslungener Versuche glückte es, die Tatsache festzustellen, dass zur Erregung der Reaktion die Anwesenheit von Nickel — sei es nun vorher auf der Kathode abgeschieden oder in Form seiner Salze (z. B. $NiSO_4$) in dem Anodenraum — notwendig ist.

Das Eintragen der Nickelsalze in den Anodenraum ruft auf der Kathode die Ausscheidung eines schwarzen, russähnlichen Niederschlags von *Ni* (Nickelmohr) hervor. In dieser Form sowie auch aus seinem Oxydul in den Grenzen von 300 bis 360^0 reduziert, äussert das Nickel gerade die grösste Aktivität [1]). Ebenso wirkt Nickel, das aus seinen Lösungen mittels Mg und HCl oder H_2SO_4 ausgeschieden wird.

Ferner werden wir bei Kobalt (und teilweise auch bei Palladium) sehen, inwiefern die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt von der vorher in den Kathodenraum eingetragenen Metallmenge, die durch Reduktion ihres Salzes mittels Einwirkung von Mg und HCl erhalten wurde. Dies konnte man schon a priori erwarten. Die besten Resultate ergaben sich wirklich dann, wenn sogar das Nickeldrahtnetz vorher oder während des Versuches selbst vernickelt wurde und noch besser, wenn man beides tut. Eine derartige Methode erteilt die Möglichkeit, ohne ein einziges Mal den Versuch zu unterbrechen, eine Ausbeute von 80 % und mehr an Stearinsäure zu erreichen.

Weder die Temperatur noch die Stromstärke (wie schon erwähnt wurde), noch die Konzentration der Lösungen, nichts ist von so grossem Einfluss, als der Ersatz von Nickel durch irgend ein anderes Metall [2]).

Ist aber die Anwesenheit von Nickel das Ausschlaggebende, so muss selbstverständlich sein physikalischer Zustand in Rücksicht gezogen werden.

Jetzt ist es uns, ohne zu irgend welchen erzwungenen Annahmen Zuflucht nehmen zu müssen, leicht zu entscheiden, ob das Stehenlassen der Lösung [3]) bei Petersen wirkte oder die Ursache in den Veränderungen der Elektrode lag. Nach den Beobachtungen von Raoult [4]) ändert die Nickelkathode allmählich ihren physikalischen Zustand: Sie wird spröde und porös, und das Wichtigste ist, ihre Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren, wächst ausserordentlich (von 18 [5]) bis 168 Volumen). Nickel, das mit Wasserstoff gesättigt ist, zeigt natürlich eine grössere Aktivität. Nickelmohr besitzt diese Eigenschaft, Wasserstoff zu okkludieren, wahrscheinlich noch in grösserem Maassstabe.

Ist unsere eben geäusserte Vorstellung richtig und muss man die Hauptrolle eben der Okklusion zuschreiben, so kann man voraussehen, dass auch andere Metalle, wie *Pd*, *Pt*, *Co*, *Cu*, *Fe* u. s. w. im stande sind, bei der Elektrolyse den Wasserstoff an ungesättigte organische Verbindungen abzugeben.

Eisen (wenigstens nicht mit Eisenüberzug bedecktes) ruft überhaupt keine Reaktion hervor,

1) Aber diese Eigenschaft verschwindet nach Erwärmen auf 500 bis 600^0.

2) Anderseits sind Spuren von Nickel, die als kleine Mengen von schwarzem Pulver an den Wänden der Tonzelle und wahrscheinlich in den Poren der Wände bleiben, fähig, die Reaktion hervorzurufen.

3) Der Zusatz von Aethylester der Oleïnsäure, sowie auch Oleïnschwefelsäure, wie besondere Versuche zeigten, ruft keine Wirkung hervor.

4) Raoult, Jahrg. **1869** und Compt. rend. **69**, 826.

5) Chemie von Moissan.

daher hat man bei Versuchen mit Palladium- und Platinschwarz oder anderen, in verteiltem Zustande angewandten Metallen (*Cr*, *Mn*, *Co*) als Kathode ein zu Rollen gewickeltes Eisendrahtnetz genommen, innerhalb dessen sich das Versuchsobjekt [1]) befand. Jedesmal hat man jedoch einen Kontrollversuch mit einem einzigen Eisendrahtnetz durchgeführt.

Palladium.

(Das Präparat war nur in Form von Palladiummohr vorhanden.)

Versuch 3.

Bei einem geringen Verbrauch von elektrischer Energie wurde ein Produkt erhalten, das im Reagenzglas bei 58,5° erstarrt. Das nach der Reaktion mit Aceton und Aether gewaschene Palladium wurde im Wasserstoffstrom geglüht, wobei eine reiche Ausscheidung von weissen Dämpfen sich bemerkbar macht, die sich zu einem weissen Pulver kondensieren. Letzteres besteht teils aus einem neutralen Stoffe vom Erstarrungspunkt 72 bis 70° (wahrscheinlich Stearon, leider konnte man aus Mangel an Material seine Natur nicht näher feststellen), teilweise aus Stearinsäure (Erstarrungspunkt war 62°).

Augenscheinlich verhält sich Palladium nicht ganz indifferent den Fettsäuren (Oleïn- und Stearinsäure) gegenüber; — und darin ist der Grund für die allmähliche Reaktionsverzögerung zu suchen — und nicht nur bei Anwendung von Palladium, sondern auch bei anderen Metallen ist das der Fall. Infolge derselben Ursache und der sogen. Adsorption der Oleïn- und Stearinsäure durch die Kathode ist es zweckmässig, in dem Anodenraum einen beständigen Vorrat von aktivem Material zu haben.

Versuch 4.

Um die Möglichkeit des Einflusses des Eisens auszuschliessen, wurde der Versuch mit einer Kohlenkathode wiederholt, wobei wiederum im voraus festgestellt wurde, dass, wenn man als Kathode Kohle nimmt, die Reaktion nicht eintritt, sogar wenn man gewöhnliche Holzkohle anwendet.

Palladium wurde in Pulverform einfach in den Kathodenraum eingebracht.

Bei dem Verhältnis 1 Teil *Pd* auf 2 Teile Oleïnsäure erhielt man schon nach 10 Minuten bei $1^1/_2$ Amp. ein Produkt von 35 % Stearinsäuregehalt. Nach dieser Ausbeute, d. h. unter blosser Berücksichtigung der Ausnutzung an Wasserstoff, beläuft sich die Stromutilisation auf 67 %. Freilich kann man eine höhere Zahl erreichen, indem man das Palladium in einer passenderen und nicht in Pulverform anwendet, bei welch letzterer es leicht zu Boden fällt.

Platin.

a) Versuch 5.

Das Präparat wurde auch in Form von Platinmohr verwendet, daher leitete man im ersten Falle zum Umrühren einen Kohlensäurestrom durch (es ist natürlich besser, Wasserstoff anzuwenden). Die Anode ist aus Platin, die Kathode aus Eisendrahtnetz [1]). Auf 12 g Oleïnsäure wurde 1 g Platin genommen. Die Stromutilisation betrug nach 1 Stunde 20 Minuten etwa 45 %. Nach 5 Stunden 30 Minuten des Durchleitens eines Stromes von 2 Amp. erhielt man ein Produkt vom Erstarrungspunkt 54,8° (Bestimmung im Reagenzglas).

b) Versuch 6.

Ein Versuch, bei welchem der Strom sehr lange durchgeleitet wurde, ergab ein Produkt vom Erstarrungspunkt 63° (im Reagenzglas). Dieselbe Erstarrungstemperatur hatte ein Gemisch von 75 % reiner Stearinsäure und 25 % reiner Oleïnsäure.

c) Versuch 7.

Kohlenkathode. Ein Strom von Kohlensäure wurde nicht durchgeleitet. Auf 1 Teil Platin wurden 2 Teile Oleïnsäure angewandt.

Der Versuch wurde mit 2 g Oleïnsäure ausgeführt; der Kohlenwiderstand ist so gross, dass man die Stromstärke unmöglich weiter als auf $^1/_4$ Amp. erhöhen konnte; bei den kleinen Dimensionen der Tonzelle aber war es unbequem, den Kühler einzuführen. Trotz alledem wurde eine Stromutilisation von 37 % gefunden. Hier wie bei Palladium ist noch lange nicht das letzte Wort gesprochen.

Aus den vorher besprochenen Versuchen ist schon ersichtlich, dass die Stromausbeute vom *Ni* zum *Pd* wächst.

Das folgende wird uns davon überzeugen, dass derartige Resultate vollkommen richtig sind und sich als eine natürlich notwendige Folge aus den Eigenschaften der Metalle selbst ergeben.

Alle drei aufgezählten Metalle besitzen die Grundeigenschaft, einige Gase zu okkludieren und unter diesen auch Wasserstoff. *Pd* als Kathode absorbiert mehr als 900 Volumen, *Ni* unter denselben Bedingungen 168 und *Pt* steht in der Mitte, nach Mond, Ramsay und Schilds nicht weniger als 300 Volumen [2]).

1) Im Falle der Anwendung von Platin- oder Palladiummohr rollte man das Drahtnetz in einen Cylinder, dessen Diameter etwas kleiner war als das der Tonzelle.

1) Bei Anwendung einer Bleianode verläuft die Reaktion, wie beobachtet wurde, schlecht.

2) Jahrb. 1897.

Ausser diesen drei Metallen haben, wie zahlreiche Beobachtungen von Sabatier und Senderens zeigten, auch *Co*, *Cu* und *Fe* die Eigenschaft, ungesättigte Verbindungen der Fett- und aromatischen Reihe, sowie die Terpene zu reduzieren. Mit Palladium stellten sie keine Versuche an.

Die Reaktion selbst wurde bekanntlich durchgeführt, indem man einen Gas- oder Dampfstrom mit Wasserstoff gemischt durch eine mit Metall gefüllte Röhre leitete, welches Metall aus seinem Oxydul reduziert worden war. Die Temperatur war mit wenigen Ausnahmen 180° und höher.

Eine analoge Erscheinung findet auch statt bei der elektrolytischen Reduktion. Um mich aber vollständig zu überzeugen, habe ich Versuche mit folgenden Metallen durchgeführt: *Co*, *Cu*, *Fe*, *Ag*, *Pb*, *Hg*, *Mn*, *Cr*, *Zn* und mit dem Hydrür von *Cu*[1]). Hier muss man vor allem, wie erwähnt wurde, besondere Aufmerksamkeit darauf richten, dass die Tonzelle, welche als Diaphragma dient, nicht einmal Spuren von Metallsalzen enthalten soll, welche an und für sich schon eine Reaktion hervorrufen können und auf diese Weise zu Irrtümern führen.

Versuche mit Kobalt.

a) Versuch 8.

Das Metall in Form kleiner Stücke. Anode aus Blei; Kathode: ein Eisendrahtnetz. Der Kontrollversuch mit demselben zeigte nach 2 Stunden keine Anwesenheit von Stearinsäure.

Angewandt: 10 g Oleïnsäure.

				Erstarrungspunkt
Nach	3 Stunden	bei	5 Amp.	35—34°,
nach weiteren	3 „	„	5 „	42—40°,
	2¾ „	„	3½ „	46—45°,
	6 „	„	3 „	50,2°.

Die letzte Zahl wurde bei der Bestimmung im Reagenzglas gefunden.

b) Versuch 9.

Angewandt: 14 g Oleïnsäure. Kathode: ein eisernes, gut kobaltiertes Drahtnetz. Im Anodenraum $CoSO_4$.

				Erstarrungspunkt
Nach	3 Stunden	bei	2 Amp.	22°,
nach weiteren	4 „	„	5 „	31 — 30°,
„ „	7 „	„	5 „	43 — 42°.

c) Versuch 10.

In derselben Wanne mit 10 g Oleïnsäure, aber unter Zusatz von 21 g feuchtem, in Filtrierpapier ausgepresstem Pulver von metallischem Kobalt, das durch Reduktion einer wässerigen Lösung von $CoCl_2$ durch Einwirkung von *Mg* und *HCl* gewonnen wurde. Nach:

1 Stunde	1½ Amp.	erstarrt die Probe bei 24°,
4 Stunden	1½ Amp.	„ „ „ „ 38°,
7 „	1½ Amp.	„ „ „ „ 42°.

Man leitete noch 4 Stunden einen Strom von 4 Amp. durch und erhielt ein Produkt vom Erstarrungspunkt 57° (im Reagenzglas).

Im zweiten Versuche wurde, um denselben Effekt zu erreichen, wie beim dritten (in 7 Stunden) viermal so viel Energie verbraucht.

Also die Menge eines Wasserstoffüberträgers hat sehr grosse Bedeutung.

Kupfer.

Es wurden mehrere Versuche ausgeführt.

Kupfer, welches sich elektrolytisch auf der Kathode (Kupferdrahtnetz) niederschlägt, okkludiert zweifellos Wasserstoff[1]). Durch nichts anderes lässt sich übrigens die mehrmals beobachtete Erscheinung erklären, dass ein solches Drahtnetz an den Drahtenden ausserhalb der Flüssigkeit, wo diese in Berührung mit der Luft kommen, glüht, besonders wenn die Reaktion genügend lange Zeit gedauert hat[2]).

a) Versuch 11.

Angewandt 25 g in 400 ccm Alkohol aufgelöste Oleïnsäure. Stromstärke 14 Amp.

Nach	1 Stunde	erstarrt die Probe bei	30 — 29°,
„	1¾ „	„ „ „ „	32 — 31°,
„	3 Stunden	„ „ „ „	41 — 40°,
„	4 „	„ „ „ „	40 — 39°.

Hier kann man — nach der Erstarrungspunkterniedrigung zu schliessen — wieder die Bildung von Aethylester vermuten. Teilweise ist es wirklich der Fall, weil nach der Verseifung der Erstarrungspunkt 42 bis 41° beträgt. Die hauptsächliche Ursache liegt in der Adsorption: Niederschlagen der Fettsäuren an der Kathode, wobei sich teilweise auch ihr Kupfersalz bildet.

Man setzt denselben Versuch nach dem Abwaschen der Kathode mit Aether fort.

Anfangs Erstarrungspunkt	42 — 41°.
Nach 40 Minuten Erstarrungspunkt	46 — 45°,
„ 2 Stunden „	46 — 45°,
„ 3 „ „	45 — 44°.

Es wurde eine neue Kathode mit elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer eingeführt.

Nach 1 Stunde Erstarrungspunkt	47 — 46°,
„ 2½ Stunden „	47 — 46°.

Der Prozess ist scheinbar stehen geblieben. Da man nicht beabsichtigte, die Reaktion fort-

1) An dieser Stelle soll bemerkt werden, dass weder die Wasserstoffamalgame, noch *Al*, *Hg*, noch $Mg + HCl$ die Oleïnsäure reduzieren; ebensowenig die Hydrüre von *Na*, *Ca* und *Cu*.

1) Daten von Schützenberger; siehe: Die Grundlagen der Chemie, Mendelejeff.

2) Der pyroptore Zustand des reduzierten Kupfers.

zusetzen, so wurde zunächst die Lösung abgegossen und mit Kaliumhydroxyd verseift. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren wurde bei 45° gefunden. Die Kupferkathode wurde mit Aether gewaschen. Die grüne Lösung (was auf die Bildung von Kupfersalz hinweist) wurde abgedampft und verseift. Die Säuren haben einen Erstarrungspunkt von 48°.

Das von der Kathode abgekratzte Kupfer wurde der Einwirkung von starker Salzsäure unter Kochen unterworfen. Nachdem man die Säure abgelassen hat, wäscht man den Niederschlag mit Aether; der extrahierte Teil ergab den Erstarrungspunkt 52,5°.

Alle drei Portionen zusammen vereinigt, erstarren bei 48,5°.

b) Versuch 12.

Der Versuch wurde durchgeführt bei Durchleiten von Kohlensäure und zweimaligem Auswaschen der Kathode mit Aether, um den Adsorptionseinfluss zu schwächen. Oleïnsäure: 25 g. Strom: 14 Amp. Lösungsmittel: Aceton. Nach:

		Erstarrungspunkt
1 Std.	40 Min.	bei gewöhnlicher Temperatur,
3 „	25 „	34 — 33°,
$4^1/_2$ „	—	36 — 34°,
$5^1/_2$ „	—	38 — 37°,
$6^1/_2$ „	—	41 — 40°,
$8^1/_2$ „	—	40 — 39° u. s. w.

Das Endprodukt erstarrte bei 43,3° (Bestimmung im Reagenzglas).

c) Versuch 13.

Die Einführung durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure (H_3PO_2) bereiteten Kupferhydrürs brachte keinen Vorteil.

d) Versuch 14.

Der Versuch wurde bei hoher Stromstärke (25 Amp.) durchgeführt und vorwiegend mit einer Lösung von Oleïnsäure in Aethylalkohol und Aceton. Nach sehr langem Durchleiten (nicht weniger als 30 Stunden) wurden Fettsäuren vom Erstarrungspunkt 39° erhalten.

Für die genannten fünf Metalle steht es also fest, dass in ihrer Anwesenheit die Reaktion stattfindet, während man bei anderen Metallen: *Ag*, *Pb*, *Hg*, *Mn*, *Cr*, *Zn* [1]) negative Resultate erhält. Bezüglich des Eisens kann man vorläufig noch keine bestimmte Antwort geben, weil man in einigen Fällen die Bildung von Stearinsäure beobachtete, in anderen dagegen nicht, trotzdem die Kathode (ein Eisendrahtnetz) galvanoplastisch mit Eisen bedeckt wurde und man in den Anodenraum Eisenvitriol eingetragen hat.

1) Ebenso verhalten sich *Bi*, *W*, *V*, *Al*.

Warum, fragt es sich nun, spielt bei Petersen und Marie das Metall der Kathode keine Rolle? Es ist natürlich zweifellos, dass die Natur des Metalles bei vielen Reduktionsreaktionen eine untergeordnete Bedeutung hat, allein nicht im Falle der Anwendung von Oleïnsäure. Man muss also annehmen, dass die Forscher nicht die nötige Aufmerksamkeit auf das Waschen der Tonzelle (Diaphragma) gerichtet haben; wir wissen aber, was für kleine Mengen von *Ni* die Reaktion schon hervorruft.

Folglich erscheinen dieselben Metalle, welcher sich Sabatier und Senderens bedienten, auch als Wasserstoffüberträger bei der Elektrolyse.

Indem ich eine Mischung von Oleïnsäure-Amylesterdämpfen (relativ leicht flüchtig und dabei ohne grosse Zersetzung) und Wasserstoff durch ein mit vernickeltem Asbest gefülltes Rohr durchleitete, ist es mir gelungen, ohne jegliche Mühe die Oleïnsäure zu Stearinsäure zu reduzieren. Bei der Temperatur, bei welcher die Reaktion verlief, findet schon teilweise die Bildung des Nickelsalzes und Zersetzung der Fettsäuren statt, was aus den im Endprodukte vorhandenen Kohlenwasserstoffen bewiesen wurde. Angewandt: 18 g Amylester, die Dämpfe wurden durchgeleitet, nur einmal, ohne Wiederholung; das Reaktionsprodukt erstarrt bei 39° (im Reagenzglas).

Kann man weder den Nickelverbrauch noch die Zerlegung vermeiden (ein Versuch ist noch nicht genügend, um diese Frage zu entscheiden), so ist es schwer, auf die technische Anwendbarkeit der gegebenen Methode zu rechnen. besonders bei Vorhandensein eines Konkurrenzverfahrens, wie es ja die Elektrolyse ist.

Verläuft einmal die Reduktion der Oleïnsäure im Dampfzustande, so entsteht ganz logisch die Frage: Ist denn der elektrolytische Strom unbedingt notwendig zur Reduktion der Oleïnsäure in Lösungen oder nicht?

Das gleiche Verhalten der Körper im Gaszustande und in Lösungen spricht gegen eine solche Notwendigkeit.

Es ist schon in der Literatur ein solcher Standpunkt geäussert worden. So führten Gladstone und Tribe [1]) eine Analogie zwischen der Wirkung eines *Zn*-*Cu*-Paares, des okkludierten Wasserstoffes und des Wasserstoffes in statu nascendi (wobei *H* immer elektrolytisch gewonnen wurde) durch.

Ihre eigenen Beobachtungen, sowie auch die zu jener Zeit vorhandenen Daten anderer Autoren beschränkten sich auf die durch Zink-Kupferpaar, Hydrüre von Palladium, Platin und Kupfer und durch von Holzkohle absorbierten Wasserstoff hervorgerufene Reduktion folgender Verbin-

1) Berl. Ber. **1878** und **1879**.

dungen: $KClO_3$, KNO_3, $K_3[Fe(CN)_6]$, SO_3, H_3AsO_4, Nitrobenzol und Indigo. Indem diese Gelehrten ferner HNO_3 in verschiedenen Konzentrationen bei Platinelektroden reduzierten, konstatierten sie die vollständige Unterbrechung der Wasserstoffentwicklung, woraus folgt, dass der Wasserstoff vom Metall absorbiert wird und erst in diesem Zustande die Reduktion von HNO_3 hervorruft, während bei anderen Kathoden und verschiedenen Konzentrationen ein Teil des Wasserstoffes stets in freiem Zustande entweicht.

Bei Benutzung eines solchen bequemen Objektes, wie Oleïnsäure, war es leicht, diesen Gedanken zu beweisen. In der Tat:

Versuch 15.

Angewandt: 10 g Oleïnsäure, 1 g Palladiummohr und eine beliebige Menge Alkohol (nicht weniger als 100 ccm). Ferner wurde möglichst viel Schwefelsäure (1 : 4) und schliesslich granuliertes Zink zugefügt.

Nach kurzem Digerieren wurde ein Produkt vom Erstarrungspunkt 48 bis 47^0 erhalten.

Versuch 16.

10 g Oleïnsäure + 1 g Platinmohr; das übrige ebenso wie im Versuch 15.

Da man hier längere Zeit erwärmen muss und die Reaktion von *Zn* mit H_2SO_4 ziemlich schnell aufhört, setzte man metallisches Magnesium zu. Das Endprodukt erstarrt bei 54,6^0.

Versuch 17.

10 g Oleïnsäure + metallisches Nickel, welches aus 4 bis 5 g $Ni(OH)_2$ bei 360^0 durch Reduktion gewonnen war. Statt *Zn* musste man *Mg* anwenden und an Stelle von H_2SO_4 bediente man sich lieber *HCl*. Zunächst beobachtete man keine Reduktion; man erreichte diese aber leicht, wenn man zwecks stürmischen Verlaufes der Reaktion grössere Mengen von Säure und *Mg* auf einmal eintrug. Die Temperatur stieg hierbei bis auf 120^0 und mehr. Das Produkt erstarrt bei 57,5^0.

Versuch 18.

Angewandt: 10 g Oleïnsäure; eine beliebige Menge (aber nicht weniger als 5 g) aus seinem Oxydul bei 360^0 reduzierten (pyrophoren) Kobalts, *Mg* in Staubform und *HCl*; das Produkt erstarrt bei 33^0.

Versuch 19.

Die Versuche mit Kupfer und Kupferhydrür ergaben negative Resultate.

Also bei Vorhandensein eines galvanischen Paares, welches aus *Zn* (oder *Mg*) einerseits und aus *Pd*, *Pt*, *Ni* und *Co* anderseits besteht, verläuft die Reaktion mehr oder minder günstig, entsprechend der Stellung in der Reihe: *Pd*, *Pt*, *Ni*, *Co*, *Cu*, *Fe* u. s. w.

Sehen wir einmal, was für Daten in der Literatur sich finden. Das *Zn-Cu*-Paar wurde von Gladstone und Tribe zur Reduktion vieler Halogenverbindungen angewandt (siehe Berichte d. Deutsch. chem. Ges. anfangs der 80er Jahre). M. M. Sajzeff[1]) und vor kurzem auch Professor Selinsky schlugen für die Reduktionsreaktion ein *Zn-Pd*-Paar vor. Die Ausbeute der Produkte in den Arbeiten des Professor Selinsky mit Halogenderivaten der cyklischen Kohlenwasserstoffe erreichten 70 bis 80 % der Theorie.

Jedoch hat die Kenntnis solcher Paare als Mittel zur Umwandlung ungesättigter Verbindungen in gesättigte (unabhängig davon, ob es Verbindungen mit offener oder geschlossener Kohlenstoffkette sind), keine Verwendung gefunden.

Ja, noch mehr: M. M. Sajzeff interessierte sich stets sehr für die Frage über die Reduktion der Oleïnsäure; als Graham den Palladiumwasserstoff entdeckte, begann M. M. Sajzeff im Laboratorium Kolbes eine Reihe von Versuchen, wobei er den ganz richtigen Weg betrat, jedoch ging er in dieser Richtung nicht weiter, und eine solche für die technische Praxis (und teils auch für die Theorie) wichtige Frage blieb ungelöst.

Derzeit haben wir ein reicheres Material zur Verfügung, als Gladstone und Tribe hatten, als sie ihre Mitteilungen machten. 1. Alle Reduktionsfälle der Halogen- und Nitroderivate, Aldehyde und Ketone, ungesättigter Verbindungen von verschiedenem Charakter im Dampfzustande (Sabatier und Senderens). 2. Mittels galvanischer Paare (Gladstone, Tribe und Selinsky und wie ich noch weiter an einigen Beispielen zeigen werde). 3. Die unmittelbare Wirkung der Metallhydrüre (Sajzeff, Gladstone und Tribe und weiter unten folgende Versuche) und schliesslich 4. elektrolytische Reduktion der ungesättigten Säuren (Marie, Petersen) u. s. w. in Anwesenheit von *Pd*, *Pt*, *Ni*, *Co* und *Cu*, alle diese Fälle, wiederhole ich, kann man leicht auf die gleiche, gemeinsame Ursache zurückführen, wenn man sich über die Rolle und Mitwirkung der Metallhydrüre klar wird.

Wir wollen nun zur letzten Kategorie übergehen: zur Reduktionsreaktion durch unmittelbare Einwirkung von Metallhydrüren auf die Lösung einer ungesättigten Verbindung.

Versuch 20.

Angewandt etwa 0,7 g *Pd*; man sättigte dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff. Dann goss man in dasselbe Gefäss (ein langes Cylinderchen) eine alkoholische Lösung von 5 g Oleïnsäure und fügte Wasser hinzu, so viel, als zulässig ist, ohne die Lösung zu

1) Jahresber. der Chemie 1872.

trüben. Die Lösung wurde im schwachen Kochen unterhalten und Wasserstoff ohne Unterbrechung durchgeleitet. Nach 1 Stunde war der Erstarrungspunkt 32°, nach 6 Stunden 35 bis 34°.

Versuch 21.

Es wurde kein Wasser zugesetzt. Alle Bedingungen unverändert. Nach:

1/4 Stunde war der Erstarrungspunkt	23 — 22°,
1 1/2 Stunden " " "	40°,
2 1/2 " " " "	52°,
3 1/2 " " " "	55°,
4 " " " "	58°,
5 1/4 " " " "	61°.

Hierauf wurde der Versuch beendigt. Die Bestimmung im Reagenzglase ergab den Erstarrungspunkt 63°, d. h. von Stearinsäure sind nicht weniger als 75 % vorhanden.

Ein Parallelversuch ergab folgende Resultate: Reine Stearinsäure erstarrt bei 68°, ein Gemisch mit 10 % Oleïnsäure bei 66°, mit 20 % Oleïnsäure bei 64°, mit 30 % bei 61,7°.

Versuch 22.

5 g $Ni(OH)_2$ wurden in einem Wasserstoffstrom bei 320° reduziert und in einen Kolben eingetragen, wo sich eine Lösung von 5 g Oleïnsäure in Alkohol befand. Die Luft aus dem Kolben wurde vorher durch Wasserstoff verdrängt. Während der ganzen Zeit leitete man Wasserstoff durch. Die Lösung wurde im schwachen Kochen unterhalten. Nach Ablauf von 1 1/2 Stunden war noch keine Bildung von Stearinsäure bemerkbar. Dann wurde Aethylalkohol durch Amylalkohol ersetzt. Hierauf war nach 2 3/4 Stunden die Erstarrungstemperatur des Produktes 30° [1]) und weiter ging die Reaktion nicht. Nach 5 Stunden der Erwärmung wurde die Lösung in eine Schale gegossen, mit Kalilauge verseift und nach Entfernung der Spuren von Amylalkohol mittels H_2SO_4 bei Zusatz von HCl behandelt. Da die sich bildende Nickelseife sehr schwer zu spalten [2]), die Einführung von HNO_3 aber gefährlich ist, so empfiehlt es sich, die Probe vorher durch die Wirkung von KOH zu verseifen und bei Zerlegung der Seife durch Säuren in die Schale Aethyläther vorsichtig einzubringen. Das Produkt erstarrt bei 31°.

Versuch 23.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen von Oleïnsäure und $Ni(OH)_2$, das bei 340 bis 350° reduziert worden ist, durchgeführt. Statt Amylalkohol wurde Glycerin (20 g) angewandt. Man erwärmte zunächst auf 180 bis 210°. Trotz Umrühren der Flüssigkeit durch das Wasserstoffdurchleiten muss man stark mechanisch schütteln, da sich zwei Schichten bilden, die untere aus Glycerin und die obere aus Oleïnsäure. Nach 30 Minuten erstarrt die Probe bei 48 bis 47° [1]). Dann wurde die Temperatur fast bis zum Siedepunkt des Glycerins (250°) erhöht. Nach 1 1/2 Stunden wurde ein Produkt gewonnen, welches bei 54,5° erstarrt (Bestimmung im Reagenzglas).

Die Tatsache unterliegt also keinem Zweifel, dass *Pd* und *Ni* die Uebertragung von Wasserstoff fördern.

Es blieb jetzt übrig, die nähere Rolle des Metallhydrids und des durchgeleiteten Wasserstoffstromes zu erklären. Lässt sich vielleicht die Bedeutung des Wasserstoffes auf einfaches Durchmischen zurückführen?

Versuch 24.

Man glühte 0,5 g Palladium in einer Platinschale zwecks Entfernung zufälliger organischer Beimengungen, behandelte mit HCl und glühte nochmals. Man brachte es in ein breites Reagenzglas, leitete Wasserstoff durch, bis die von der Okklusion hervorgerufene Wärme verschwand. Man goss hierauf einige Tropfen in Alkohol gelöster Oleïnsäure zu, saugte, um den Wasserstoff aus dem Reagenzglas zu verdrängen, Luft durch und erwärmte alsdann 5 Minuten auf einer kleinen Bunsenflamme bis zum schwachen Sieden.

Das Reaktionsprodukt schmilzt bei 66 bis 65° (in der Kapillare), es ist fast reine Stearinsäure! Folglich unterliegt die Mitwirkung von okkludiertem Wasserstoff keinem Zweifel. Dadurch war, wie man auch vermuten konnte, einigermaassen der direkte Zusammenhang zwischen dem angewandten Palladium und der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt; allein aus Mangel an Material musste man die ausführliche Untersuchung verschieben. Wir wollen nun sehen, welche Bedeutung das Durchleiten von Wasserstoff hat.

Versuch 25.

Es wurde folgendermaassen verfahren: Man glühte schwach etwa 0,5 g Palladium in einer Platinschale, trug es in ein Reagenzglas hinein und goss dann 1 g alkoholische Oleïnsäurelösung zu. Alsdann leitete man Wasserstoff durch unter schwachem Sieden der Lösung. Nach einigen Minuten war der Stearinsäuregehalt nicht weniger als 40 %. Daraus kann man mit vollem Recht den Schluss ziehen, dass die Metallhydride während des Prozesses ihren

1) Die Durchführung der Versuche ist sehr schwer, da sich Nickelseife bildet.

2) Die Elaïdinsäure, welche sich dabei bildet, erschwert die Bestimmung von Stearinsäure im höchsten Grade.

1) Man verfährt wie in Versuch 22.

Wasserstoff abgeben und ebenso sich wieder sättigen. Augenscheinlich kann eine geringe Menge von Metall eine unbegrenzte Menge eines Stoffes reduzieren, wenn man jede Möglichkeit der Reaktion zwischen Metall und Säuren ausschliesst. Nebenbei bemerkt, beobachtet man hier eine solche Reaktion gar nicht, während sie bei Elektrolyse bei allen von uns angewandten Metallen stattfindet.

Wir wollen zunächst näher betrachten, was schon von Wasserstoffverbindungen der Metalle bekannt ist. Glaser[1]), der sich speziell mit Untersuchungen der Reduktionsbedingungen der Metalle aus ihren Oxyden beschäftigte, kam zum Schlusse, dass von *Co* zwei Hydride, CoH_3 und CoH_2, existieren. Das erste bildet sich bei 250°, das zweite bei 306 bis 315°. Die Reduktion beginnt bei 228°. Wir sahen, dass das bei 360° reduzierte *Co* pyrophor ist. Es ist am einfachsten, anzunehmen, dass der pyrophore Charakter speziell der Wasserstoffverbindung eigen ist. $Ni(OH)_2$ beginnt nach Glaser schon bei 230° sich zu reduzieren. Es ist auch bekannt, dass dieser Körper eben bei dieser Temperatur pyrophor ist (siehe Technologie von Muspratt). Man darf annehmen, dass innerhalb jener Temperaturgrenzen von 230 bis 360°, bei welchen wir operieren, eine gewisse Menge von *Ni* an Wasserstoff gebunden ist, und ferner, dass sich die wasserstoffreichste Verbindung (analog dem *Co*) bei etwa 230° bildet. Der pyrophore Charakter deutet doch darauf hin. Eine wasserstoffreiche Verbindung gibt ihren Wasserstoff natürlich leichter ab, wenn sich in der Nähe ein Körper befindet, der diesen zu absorbieren sucht. Wir sahen vorher, dass bei 80 bis 120° die Reduktionsreaktion fast nicht vor sich geht und sich merklich in dem Maasse verstärkt, als man sich der Temperatur von 290° nähert. Dasselbe kann man aus den Versuchen von Sabatier und Senderens schliessen (obgleich es auch Ausnahmen gibt, z. B. bei Aldehyden[2])).

Glaser hat kein Nickelhydrür gefunden, während doch alles dafür spricht, dass bei Nickel die Fähigkeit zur Bildung einer derartigen Verbindung deutlicher ausgesprochen sein muss als bei Kobalt.

In der Chemie von Moissan finden wir, dass *Ni* bis 18 Volumen Wasserstoff absorbiert, nach Raoult als Elektrode 168 Volumen.

Palladium absorbiert im Durchschnitt 800 Volumen und als Elektrode über 1000.

Der Begriff „Uebersättigung" mit Wasserstoff ist nicht mehr neu[3]). In diesem Zustande ist, wie man glaubt, der Wasserstoff nur ganz locker an Metall gebunden. Wenn, wie Mond, Ramsay und Schilds[1]) gezeigt haben, Palladium und Platin in einem luftleeren Raume fast ihren ganzen Wasserstoff abgeben, wie viel mehr muss es bei „übersättigtem" der Fall sein. Die Anwesenheit einer ungesättigten anorganischen Verbindung wirkt ganz analog dem Vakuum und es ist kein Wunder, dass viele Reaktionen, welche Sabatier und Senderens bei 200—300° schwer gelingen, elektrolytisch bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen. Die Oleïnsäure liefert dafür ein schönes Beispiel. Es ist gar kein Grund vorhanden[2]), ein Steigen der Temperatur über 20° bei der Elektrolyse besonders zu befürchten, wie das Petersen meint.

Dank einer derartigen Anwendbarkeit des Stromes in vielen Fällen, wo der Stoff nicht (ohne Gefahr der Zersetzung oder bei leichter Neigung zur Polymerisation) bis auf 200 bis 300° erwärmt werden kann, haben wir ein Mittel, den Erfolg zu erreichen, so dass man die Elektrolyse als eine mehr universale Methode, als die von Sabatier und Senderens anerkennen muss.

Wenden wir uns zum *Ni*.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit besteht hier erstens darin, dass man infolge der erwähnten Eigenschaft des Hydrids bei relativ hoher Temperatur zu dissociieren, den Prozess der Reaktion nicht unter 180° auszuführen gezwungen ist, und zweitens in der Bildung von Salzen mit der Oleïn- und Stearinsäure, welche die Kontrolle des Reaktionsverlaufes sehr erschweren.

Vor allem wollte ich erfahren, was für Einfluss die Reduktion des Nickels aus seinem Oxydul bei der an Rotglut grenzenden Temperatur zeigen wird. $Ni(OH)_2$ brachte man in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas und erhitzte auf einem Teclubrenner. Schon nach dem blossen äusseren Aussehen unterscheidet sich das gewöhnliche Pulver von bei 300 bis 360° reduziertem Nickel: es besitzt einen metallischen Glanz und gräuliche Farbe, während das zweite ein russschwarzes Pulver darstellt.

Versuch 26.

Dieser Versuch mit relativ grosser *Ni*-Menge im Verhältnis zur angewandten Oleïnsäure ergab negative Resultate. Weder mit Aethylalkohol, noch mit Amylalkohol geht die Reduktion vor sich; mit Glycerin aber ist sie sehr schwach.

Wahrscheinlich ist ein solches geglühtes Nickel sehr wenig befähigt, eine Wasserstoffverbindung zu bilden. 3 bis 4 g desselben

1) Jahresber. f. anorg. Chemie **1903**, 9.
2) Compt. rend. **1903**, 301.
3) Thoma, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 69 bis 102. (1889).

1) Jahresbericht **1897**, 191.
2) Bei steigender Temperatur vergrössert sich natürlich die Bildung der Ester und die Ausbeute an reiner Stearinsäure durch einfache Kristallisation (ohne vorangehende Verseifung) nimmt ab.

Materials wurden in eine Tonzelle, die als Diaphragma diente, eingetragen, und man leitete einen schwachen Strom 2 bis 3 Stunden (Kathode: ein Nickeldrahtnetz) durch. Nach einer solchen Vorbereitung war der Versuch nicht günstiger als vorher. Auch das Durchleiten eines Stromes von 5 Amp. während 7 Stunden verbesserte die Reaktion nicht[1]).

Versuch 27.

Dieser Versuch wurde mit *Ni* ausgeführt, welches durch Magnesium aus der konzentrierten Lösung seines Salzes in Anwesenheit von HCl reduziert worden war (es ist notwendig, dass die Reaktion stürmisch verläuft, d. h. es fordert einen grossen Verbrauch an HCl und Mg). Anfangs wollte ich auf das Lösungsmittel, z. B. Glycerin, verzichten. Der Rundkolben mit der Oleïnsäure wurde daher in ein auf 200—220° erhitztes Oelbad hineingehängt. Die Reaktion verlief nicht. Dann wurde Glycerin eingeführt und nach $1^1/_2$stündigem Durchleiten von H gewann man ein Produkt vom Erstarrungspunkt 31,5°.

Man wandte zur Reaktion 2 g *Ni* und 10 g Oelsäure an. Wie ersichtlich wirkt aus seinen Salzlösungen und aus Oxydul reduziertes Nickel analog, was ganz begreiflich ist.

Versuch 28.

In der Absicht, die Bedeutung der Temperatur nochmals zu kontrollieren, wurde folgender Versuch angestellt: Angewandt 5 g aus Oxydul bei 350° reduzierten Nickels und eine Lösung von 10 g Oleïnsäure in Alkohol. Man leitet einen Wasserstoffstrom 4 Stunden lang durch unter konstanter Unterhaltung des Siedens.

Die Reaktion ist kaum merkbar.

Nachdem man den Aethylalkohol abgedampft hat, wird Amylalkohol hineingegossen und während 3 Stunden Wasserstoff bei schwachem Sieden der Lösung, d. h. bei 128—130° durchgeleitet.

Es wurde ein Produkt vom Erstarrungspunkt 22° gewonnen; die Reaktion verläuft folglich sehr träge.

Weiter giesst man die Lösung vom *Ni*-Niederschlag ab, wäscht den letzteren mehreremal mit Aether, und statt Oleïnsäure führt man in die Reaktion Mandelöl ein. Geht die Reaktion, so werden wir ein Mittel besitzen, entweder die Bildung von Nickelseife ganz zu vermeiden, oder sie in bedeutendem Grade zu schwächen. Es ist natürlich wichtig, auf diese Weise den zwecklosen Verbrauch von metallischem *Ni* zu vermeiden und eine überflüssige Operation — Zerlegung der Seife durch Säuren — zu umgehen.

Inwiefern das *Ni* unter unseren Versuchsbedingungen mit den Säuren Verbindungen eingeht, indem es das Glycerid spaltet, beabsichtige ich nächstens quantitativ zu bestimmen.

Die Operation wurde im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von Glycerin durchgeführt und die Temperatur bis auf 200 bis 210° gebracht. Nach 1 Stunde gewann man ein Produkt, welches nach Verseifung mit Kalilauge Fettsäuren vom Erstarrungspunkte 30° ergab.

Also die Reaktion verläuft auch mit Glyceriden.

Die Nachteile des Glycerins — die bei längerem Sieden eintretende Zersetzung, verbunden mit einer Bildung dunkler Harzprodukte (welche sich in den fertigen Säuren lösen und dieselben verunreinigen), ferner der unangenehme angebrannte Geruch — veranlassen mich, mich nächstens auch mit der Aussuchung eines anderen Stoffes oder irgend welcher Salzlösung zu beschäftigen. Zu diesem Zwecke ist ein eingehenderes Studium der Reaktion notwendig.

Betreffs der Löslichkeit der Fettsäuren und Glyceride in Glycerin — besonders bei 180 bis 290° — sind keine Angaben vorhanden. Meiner Meinung nach ist das Wichtigste nicht die Löslichkeit, sondern der Umstand, dass Nickel sich auf einer Ebene verteilt, die die obere Schicht (Oel, Oleïnsäure) von der unteren (Glycerin) trennt; wodurch seine Berührungsfläche mit dem reagierenden Stoff so gross ist, dass das Schütteln ganz überflüssig wird.

Wie bei Palladium war auch hier die Frage zu lösen, ob das Metallhydrid fähig ist, von sich selbst die Reduktionsreaktion hervorzurufen.

Versuch 29.

Angewandt bei 350° reduziertes *Ni* und Oleïnsäure im Verhältnis nicht weniger als 2:1.

Man erwärmte mit Glycerin bei konstantem Umrühren 30 Minuten.

Das gewonnene Produkt erstarrt bei 30—28°. Noch einfacher als an diesem Beispiele die Existenz von Nickelhydrid zu beweisen, ist kaum möglich.

Um so sonderbarer ist es, dass Glaser dies übersehen hat.

Also Nickelhydrid wirkt durch okkludierten Wasserstoff analog dem Palladium.

Jetzt wollen wir den Versuch 23 mit diesem vergleichen; dort wandte man auf einen Teil Oelsäure einen Teil $Ni(OH)_2$ an, hier dagegen zwei Teile *Ni* oder, in Oxydul umgerechnet, fast mehr als die dreifache Menge. Im ersteren erstarrte das nach $^1/_2$ Stunde gewonnene

---

1) Nach Belloti und Lussana (Jahresber. 1889) geht die Absorption von Wasserstoff und Nickel überhaupt sehr langsam. So absorbierte Nickel nach Durchleiten eines Stromes während 200 Stunden im ganzen 100 Volumen.

Produkt bei 48—47°; im zweiten nur bei 30—28°.

Wollen wir uns der Tabellen von Benedikt und Ulzer (Analyse der Fette) oder von Lewkowitsch (Technologie der Oele u. s. w.) bedienen.

Die erhaltenen Resultate kann man in Prozenten der Stearinsäure ausdrücken, z. B. mit dem Erstarrungspunkt 54,8°.

Das Produkt von dem Erstarrungspunkte 48—47° entspricht dem Inhalte von etwa 63% an solcher Stearinsäure, das Produkt vom Erstarrungspunkt 30—28° dagegen einem solchen von nur 17%. Eine kolossale Differenz! Der Unterschied beider Versuche voneinander ist im wesentlichen der, dass der erste bei ununterbrochenem Durchleiten von Wasserstoff geführt wurde, dagegen im zweiten nur derjenige Gasvorrat wirkte, welcher von Metall okkludiert wurde.

Ausserdem ist aus dem Vergleich der Versuche 27, 28 und 23 ersichtlich, von welch starkem Einfluss die Temperatursteigerung ist, besonders von 200—210° bis ungefähr 290°. Die Tatsache der Reaktionsbeschleunigung ist wahrscheinlich von dem Umstande bedingt, dass wir zu allerletzt diejenigen Temperaturgrenzen erreichen, unter welchen die Bildung des Metallhydrürs, sowie auch die Dissociation des letzteren (verstärkt durch die Anwesenheit eines, Wasserstoff absorbierenden Körpers) in merkbarem Maasse verläuft, d. h. wir nähern uns beim Nickel denselben Bedingungen, die wir für Palladium bei 80—100° haben.

Nach Ablauf von fast 30 Jahren und unter Erwägung der neuen Tatsachen kommen wir zum selben Schluss, wie auch Gladstone und Tribe, indem wir ihn nur anders formulieren, und zwar:

In allen Fällen der Reduktionswirkung des Wasserstoffes unter Zuhilfenahme von Metallen, welche fähig sind, mit ihm mehr oder minder unbeständige Verbindungen (Hydride) zu bilden, oder wie man sich auszudrücken pflegt, den Wasserstoff zu okkludieren, erscheint der letztere in seiner aktivsten Form. Metall, welches fähig ist, die grösste Gasmenge zu absorbieren oder leicht bei niederer Temperatur zu dissociieren, wird das vorteilhafteste sein[1]).

Van't Hoff stellt Betrachtungen an, die dartun, dass aus Palladiumhydrid sich entwickelndes *H* einatomig ist. Nicht jeder Wasserstoff in statu nascendi jedoch ruft eine Reduktion, z. B. von Oleïnsäure, hervor. Folglich steht diese Eigenschaft von *Pd*, *Pt*, *Ni*, *Co*, teilweise *Cu* und, was mir nachher zweifellos zu beweisen gelang, von *Ru*, *Rh*, *Os*, *Ir* im Zusammenhange mit einem besonderen Zustande dieses, wenn man sich so ausdrücken darf, einatomigen Wasserstoffes, und zwar: dem physikalisch komprimierten, wie Mendelejeff (Die Grundlagen der Chemie) annimmt, womit wir vollständig einverstanden sein können[1]).

Um eine unbestimmt lange Zeit reagieren zu können, darf das Metall mit dem zu reduzierenden Stoffe, oder seinen Spaltungsprodukten, falls sich solche bilden, nicht in Verbindung treten. Bei der Elektrolyse verläuft, dank der sogen. Uebersättigung mit Wasserstoff, die Reaktion vollständiger, und — im Vergleich mit anderen Methoden — bei niedriger Temperatur[2]).

Die Menge Metallhydrid bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Versuch 9, 10 mit *Co* und 24 mit *Pd*) des Prozesses, seine Vollkommenheit, und bei der Elektrolyse den Grad der Stromausbeute.

Die elektrolytische Reduktion ist wahrscheinlich mit Erfolg in allen denjenigen Fällen anwendbar, welche von Sabatier und Senderens untersucht worden sind, d. h. auf ungesättigte cyklische Verbindungen (Terpene, aromatische Kohlenwasserstoffe) zur Reduktion der Halogen- Nitro-, Nitroso- u. s. w. Derivate, Aldehyde, Ketone; ebenso wahrscheinlich auf Derivate der Pyrrol-, Indigo-, Chinolin-, Pyridin-, Furan-, Thiophengruppe u. s. w.

Es sind verschiedenartige Kombinationen aller von mir betrachteten Methoden zulässig. Sabatier und Senderens schlugen vor, für technische Zwecke nicht reinen Wasserstoff, sondern Wassergas zu utilisieren; mitunter wäre es zweckmässig (z. B. in Fällen von elektrolytischen Oxydationsprozessen), zu demselben Zwecke elektrolytischen Wasserstoff auszunutzen, welcher wenig produktiv oder ganz nutzlos verloren geht.

Ist es nur der Wasserstoff allein, der in derartige Verbindungs- und Substitutionsreaktionen eintreten kann? Man würde die Frage mit nein beantworten. Z. B. bei Helium sind Angaben vorhanden über die Existenz von Verbindungen mit aromatischen Derivaten, allein es ist noch wahrscheinlicher, dass das Sabatier-Verfahren bessere Resultate geben würde. Ausser *H* werden auch andere Gase (z. B. *O*, *N*, *CO*, und in der Zukunft wird ihre Zahl wahrscheinlich wachsen) von dem einen oder anderen Metall okkludiert; so dass sich in der Perspektive ein neues, breites Gebiet für die Synthese eröffnet.

1) Diese Ueberlegung spricht dafür, dass dem Nickel eine grosse Bedeutung, als der Technik zugängliches Mittel, bevorsteht.

1) Näheres wird bald im Journ. Russ. Chem. Ges. erscheinen.

2) Dasselbe findet auch bei Arbeit unter Druck statt.

Die oxydierenden katalytischen Prozesse tragen alle Zeichen der soeben von mir betrachteten und man kann hoffen, dass die Zeit nicht ferne ist, die sie uns ins richtige Licht setzen wird.

Vorläufig habe ich mich mit Vorteil der Elektrolyse und galvanischer Paare in folgenden Fällen bedient: bei Reduktion der Fettsäuren aus Leinöl, sogen. Holzöl, Rizinusöl (und des unverseiften Oeles selbst), Dorschlebertran; der Fumarsäure, Zimmtsäure, Crotonsäure und Angelikasäure; Nitrobenzol, Bromprodukte der ungesättigten Fettsäuren, CCl_4 u. a.[1]).

Verweilen wir bei einigen von ihnen. Nitrobenzol wird von Palladiumwasserstoff sehr schwach reduziert, besser bei Einwirkung von Zn-Pd-Paar und, wie allgemein bekannt ist, sehr gut beim Ueberleiten seiner Dämpfe und H über Nickel (Sabatier und Senderens) und elektrolytisch.

Versuch 30.

Leinöl.

Die festen Säuren wurden durch dreifache Kristallisation der Fettsäuren aus den Lösungsmitteln und darauf folgende Kristallisation des Präparates selbst ohne Lösungsmittel entfernt.

In dem Maasse, wie der Prozess verläuft, nimmt allmählich die Menge der Linolensäure ab, und wir beobachten, so zu sagen, die Uebergangsstadien des trocknenden Oeles[2]) in weniger trocknendes — wie Sonnenblumenöl, Mohnöl, Nussöl u. a. —, welche bekanntlich keine Linolensäure enthalten.

Es kommt der Moment, wo das reduzierte Produkt die schwer lösliche Hexabromstearinsäure $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ zu geben aufhört. Dabei ist es doch kein einziges Mal gelungen, die kristallinische Tetrabromstearinsäure $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ zu isolieren. Daraus folgt trotz der Meinung von A. Reformatsky, dass die Linolensäure wirklich existiert, wie Hazura zeigte, und ausserdem wage ich nochmals die von mir vorher ausgesprochene Meinung zu wiederholen, dass die Linolsäure aus dem Leinöl eine iso-, oder vielleicht auch eine stereoisomere Form der Linolsäure ist, welche das kristallinische Tetrabromprodukt gibt, und die sich im Hanföl, Sonnenblumenöl, Mohnöl u. s. w. findet.

Versuch 31.

Das folgende Objekt (chinesisches Holzöl) gibt das dritte Isomere der Steinsäure (Schmelzpunkt 47°). Sie ist aus einem Missverständnis Oleomargarinsäure genannt worden, da man vermutete, dass sie 17 Atome Kohlenstoff enthält[1]). Kametaka[2]) hat die letzte Zeit nachgewiesen, dass sie 18 Kohlenstoffatome enthält, und dies ist richtig; diese letzte Annahme ist von mir bestätigt worden und sogar sehr leicht. 50 g Fettsäuren ergaben nach der Reduktion 43 g Stoff vom Erstarrungspunkt 62,5°.

Nach dem Auswaschen mit Alkohol auf dem Porzellantrichter unter Absaugen von Luft bleiben schwach gelb gefärbte Säuren. Ein Teil derselben wurde der Kristallisation aus Alkohol unterworfen und man erhielt ein Produkt vom Erstarrungspunkt 68—67°.

Das Molekulargewicht ergab sich = 285 (das der Stearinsäure ist = 284).

Die ganze bei mir vorhandene Menge wurde in das Natriumsalz verwandelt und durch fraktionierte Fällung der wässerig-alkoholischen Lösung unter Einwirkung essigsauren Magnesiumsalzes wurden fünf Fraktionen abgeschieden.

Die fünfte, letzte von ihnen, ergab eine Säure:

Fraktion 5.

Molekulargewicht 281,1	Erstarrungspunkt	68,5 — 67,8°,
	Schmelzpunkt	70,9 — 71,9°.

Fraktion 3.

Molekulargewicht 282,8	Erstarrungspunkt	67,8 — 67°,
	Schmelzpunkt	70,9 — 71,8°.

Fraktion 1.

Molekulargewicht 283	Erstarrungspunkt	68 — 67,3°,
	Schmelzpunkt	70,7 — 71,5°.

Also, die ganze Masse, sowie auch die einzelnen Fraktionen zeigen klar, dass wir es hier mit Stearinsäure zu tun haben, d. h. mit einem Stoff, der 18 Kohlenstoffatome besitzt.

Demzufolge entspricht auch die ungesättigte Säure der Linolsäure, da beim Bromieren eine kristallinische Tetrabromstearinsäure gewonnen wird.

Versuch 32.

Reduktion des Ricinusöles, welches bekanntlich in Alkohol löslich ist.

Aus 50 g des angewandten Oeles wurden 35 g Glycerid abgeschieden.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol hat es den Erstarrungspunkt 71°, Schmelzpunkt 76—82°, sein Molekulargewicht 1. 309 und 2. 309,4.

Für $\frac{C_3H_5(OC_{18}H_{34}OH \cdot O)_3}{3}$ Molekulargewicht = 313,7.

Das Silbersalz der abgeschiedenen Oxystearinsäure ergab auf 1,1865 g des Salzes 0,313 Ag.

Daraus Molekulargewicht 302,4, Theoretisch für $C_{18}H_{36}O_3$ Molekulargewicht 300,0.

---

1) Analog verhalten sich Eruca-, Mesacon-, Staconsäure und Dimethylallylcarbinol.

2) Bei einer Porenkathode kann man das Oel selbst anwenden.

1) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 4. Aufl.

2) Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette.

Das Baryumsalz nach dem Trocknen während acht Tagen im Exsikkator, ergab auf 1,037 g des Salzes 0,3314 g $BaSO_4$.

Daraus Molekulargewicht der Säure = 297,1.

Die aus dem Salz abgeschiedene Säure ergab beim Titrieren das Molekulargewicht = 300.

Der Schmelzpunkt dieser Oxystearinsäure ist 80°[1]); sie erstarrt bei 77,3—76,5°.

Die Reduktion des Bromproduktes [elektrolytisch] ergibt folglich dieselbe Säure, wie auch zu vermuten war.

Reduktion der Fettsäuren aus dem Dorschlebertran.

Versuch 33.

Angewandt etwa 100 g Fett.

Die aus dem Tran zuerst gewonnenen Fettsäuren wurden in Alkohol gelöst und der Kristallisation aus Alkohol zur Entfernung der festen Fettsäuren unterworfen; daraufhin wurde der Alkohol entfernt und der beim Abkühlen der Fettsäuren auf 4 bis 5° sich ausscheidende feste Teil wurde durch Filtration isoliert.

Alsdann löste man die gewonnenen Fettsäuren in Alkohol, und nachdem man sie mit Schwefelsäure angesäuert hatte, unterwarf man sie der Elektrolyse.

Es waren nun drei Portionen zu erhalten:

Portion I (nach dem Auswaschen mit Alkohol ganz farblos) mit dem Erstarrungspunkt 63—62°; Molekulargewicht 310,4.

Von dieser wurden 33 g gewonnen.

Portion II Erstarrungspunkt 59—58°. Gewonnen 13 g.

Portion III, der Rest von den beiden ersten, gewonnen 21 g, hat den Erstarrungspunkt 40°. Aus ihr wurde durch mehrfache Kristallisation eine Säure isoliert, die den Erstarrungspunkt 54 bis 53° und das Molekulargewicht 283,3 besitzt.

Die Portion I wurde durch fraktioniertes Fällen mittels essigsauren Magnesiumsalzes in sechs Fraktionen getrennt:

Die erste dieser Fraktionen erstarrt bei 68 bis 67° und hat das Molekulargewicht 320,6.

Die sechste Fraktion hat den Erstarrungspunkt 59—58° (d. h. sie entspricht der Portion II).

Die ganze erste Fraktion der Portion I wurde in das Kaliumsalz umgewandelt, welches Salz sich in kaltem Alkohol schwer löst; man kristallisierte sie aus letzterem um und spaltete sie nach Entfernung des Lösungsmittels mit Schwefelsäure, man erhält dann eine Säure vom Erstarrungspunkt 67—66° und Molekulargewicht 323,7.

Aus den Angaben von Farion[2]), Heyerdals[3]) und Bull[4]) ist ersichtlich, dass das Fett weder Oxysäuren noch zweibasische Säuren (wenigstens keine von hohem Molekulargewicht) enthält. Ist dies nun der Fall, so haben wir, mit der ersten Fraktion der Portion I beginnend, folgendes:

Die erste Fraktion der Portion I entspricht einer Säure von der Zusammensetzung $C_{21}H_{42}O_2$ (theoretisch berechnetes Molekulargewicht = 326).

Die sechste Fraktion der Portion I und wahrscheinlich die ganze Portion II sind Gemenge gleicher Teile $C_{19}H_{38}O_2$ und $C_{18}H_{36}O_2$ und schliesslich:

Portion III mit dem Molekulargewicht 283,3 entspricht der Säure $C_{18}H_{36}O_2$ [1]).

$C_{19}H_{38}O_2$ kann gewonnen werden durch Reduktion der sogen. Jekoleïnsäure $C_{19}H_{36}O_2$; $C_{18}H_{36}O_2$ aus der Jekorinsäure $C_{18}H_{30}O_2$.

Was nun aber die Säuren mit 21 Kohlenstoffatomen betrifft, so sind diesbezügliche Angaben von Bull vorhanden; und obwohl Professor Ulzer (in der vierten Auflage der „Analyse der Fette") die Existenz derselben bezweifeln zu dürfen glaubt (indem er in Klammern Ausrufungszeichen setzt), so schliesse ich mich trotzdem der Meinung von Bull an; jedoch glaube ich nicht, dass im Dorschlebertran Säuren mit einer grösseren Kohlenstoffatomzahl als 21 vorhanden sind, da es nicht schwer wäre, diese zu konstatieren. Dasselbe ist auch aus der Arbeit von Bull ersichtlich.

Selbstverständlich nehme ich vorläufig nur die Schlussfolgerung über das Vorhandensein der, dem Molekulargewicht nach, endständigen Säuren — $C_{21}H_{40}O_2$ und $C_{18}H_{36}O_2$ — für richtig an, die mittleren Portionen jedoch können ausser der Säure mit C_{19} noch eine solche mit C_{20} enthalten.

Wegen der Schwierigkeit und Unzulänglichkeit der fraktionierten Fällung ist es zweckmässiger, die Reduktion der Bromprodukte anzuwenden, obgleich diese sehr langsam verläuft.

Ich habe jetzt schon einige Tatsachen bei der Hand, die mir über die Natur der geheimnisvollen Crotonolsäure zu urteilen gestatten.

Versuch 34.

Bei Reduktion der Crotonsäure durch Palladiumwasserstoff bildet sich sehr wenig Buttersäure. Das *Mg-Pd*-Paar liefert bedeutend bessere Resultate, nur muss man aber die Reaktion ziemlich langsam verlaufen lassen. Die erhaltene flüssige Säure entspricht ihrem Siedepunkte nach, sowie durch die Unfähigkeit, *Br* zu addieren und ein kristallinisches Bromprodukt zu geben, der Buttersäure.

Ihre elektrolytische Reduktion, sowie das Leiten ihrer Dämpfe durch ein mit nickeliertem Asbest gefülltes Rohr geht sehr rasch und glatt.

---

1) Kasansky, Journal der Russ. Chem. Ges. **32**, 149, gibt den Schmelzpunkt 81° an.

2) Chem. Zeitschr. **1893**, 521.

3) Cod. Liver Oil and Chemistry.

4) Chem. Zeitschr. **1899**, 996.

1) Eine Isomere der gewöhnlichen Stearinsäure. (?)

Versuch 35.

Die Angelikasäure wurde durch Verseifen von Oel der römischen Kamille erhalten und durch Kristallisation gereinigt.

Es waren im ganzen 0,4 g, daher wurde ihre Umwandlung (oder Reduktion) in Valeriansäure aus dem Verhältnis eines bekannten Volumens der Lösung vor und nach der Reaktion (durch Wirkung von *Zn-Pt*-Paar) zur Lösung von *Br* in *KBr* bestimmt.

a) 40 g der Lösung vor der Reaktion entsprechen 11,67 g der Bromlösung (der jedesmal bedeutende Bromüberschuss wurde nach Zusatz von *KJ* mit $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert).

Nach dreistündiger Reduktion unter schwachem Erwärmen, werden im ganzen 5,7 ccm Bromlösung verbraucht.

Es wurden 51,2 % reduziert.

b) Zu der vorhandenen Lösung der Angelikasäure wurde Schwefelsäure zugefügt, um dies nicht nachher machen zu müssen und um die Rechnung nicht durch Korrekturen zu erschweren. Vor der Reaktion brauchte man auf 50 ccm Säure 12,4 ccm *Br*. Nach ziemlich energischem Erwärmen während 2 Stunden unter Rückflusskühlung und in einem grossen Kolben verbrauchte man auf dasselbe Volumen 9,4 ccm, d. h. es sind im ganzen 24,4 % reduziert.

Eine etwas sonderbare Erscheinung.

In beiden Fällen titrierte man die abfiltrierten Lösungen, folglich kann man die Differenz dem zufällig hineingeratenen Wasserstoff oder Metallhydrid nicht zuschreiben.

Zweifellos ist aber, dass in beiden Beispielen Zahlen erhalten wurden, die unter den wirklichen stehen, da die Nebenursachen nur nach einer Seite hin wirken können, und zwar in für uns ungünstigem Sinne[1]).

Fumarsäure.

Versuch 36.

a) Eine verdünnte Lösung (3 g im Liter) der Säure wurde mittels *Zn-Pd* reduziert. Vor der Reduktion wurde auf 25 ccm der Lösung 108 ccm verdünnter $KMnO_4$-Lösung verbraucht unter Sieden und bei Anwesenheit von H_2SO_4. Nach der Reaktion verbrauchte man auf 25 ccm im ganzen nur 3 ccm $KMnO_4$.

b) Man wandte alsdann 3 g Fumarsäure an und wirkte mit *Zn-Pd* bei Anwesenheit von *HCl*. Man neutralisierte die Lösung, fällte die Bernsteinsäure als Baryumsalz (das in Wasser schwer löslich ist). Nachdem man den Niederschlag mit Wasser ausgewaschen hat, zerlegte man ihn mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure und extrahierte die Bernsteinsäure mit Aether; Schmelzpunkt 180 bis 181° (Bernsteinsäure — 182°).

1) Nach Gladstone und Tribe ist der Palladiumwasserstoff im stande, die Schwefelsäure in schweflige Säure überzuführen; ist das vielleicht auch bei uns der Fall?

Zimmtsäure.

Versuch 37.

Der Palladiumwasserstoff wirkt fast nicht; *Zn-Pd* gibt schon eine bedeutende Menge Hydrozimmtsäure. Die Elektrolyse ist das radikalste Reduktionsmittel. Die Zimmtsäure zeigt eine der Crotonsäure analoge Eigenschaft. Ist denn dieser Umstand nicht im Zusammenhange mit der Doppelbindung in Nachbarstellung zur Karboxylgruppe?

Allylalkohol.

Versuch 38.

Die Reduktion wurde durchgeführt a) mit Hilfe von *Zn-Pd* und b) mittels Elektrolyse.

a) Ein vorangehender Versuch mit 5 g Alkohol in einem Liter Wasser. Vor der Reaktion verbrauchte man 25 ccm dieser Lösung, beim Titrieren mit einer Lösung von *Br* in *KBr* 32,3 ccm (man goss einen Ueberschuss hinzu, der mit thioschwefelsaurem Natrium zurücktitriert wurde).

Nach der Reduktion brauchte man nur 0,1 ccm Bromlösung.

Bei Wiederholung des Versuches wandte man zur Reaktion etwa 5 g Alkohol an, und es wurde tatsächlich Propylalkohol abgeschieden mit dem Siedepunkt 97—100°. Mit Brom bildete er keine weiteren Verbindungen.

b) Elektrolytisch leitete man den Prozess mit 100 g Alkohol in einem mit Deckel geschlossenen Cylinder ein; der sich abscheidende Wasserstoff strich durch einen Kugelkühler.

Man führte die Reaktion absichtlich nicht bis zum Schluss, da infolge der Diffusion viel Alkohol verloren geht, indem er in den Anodenraum übergeht.

Das gewonnene Produkt wurde bromiert und daraufhin mit einer Pottaschelösung behandelt. Man destillierte einen Teil (bis zur Hälfte) der ganzen Menge ab; in das Destillat schüttete man trockenes K_2CO_3 bis zur Sättigung; die oben schwimmende Schicht enthält

$$C_3H_5Br_2OH \text{ und } C_3H_7OH;$$

aus dieser Mischung ist gar nicht schwer, durch Destillation den Propylalkohol in reinem Zustande zu erhalten.

Tetrachlorkohlenstoff.

Versuch 29.

Die Lösung in Aceton ergab bei Durchleitung eines Stromes von 14 Amp. und 10 Volt eine Mischung[1]), die aus Fraktionen besteht vom

1) Die abgeschieden wurde durch Verdünnen mit Wasser.

Siedepunkte: 1. bei etwa 40⁰, 2. bei etwa 60⁰, 3. bei etwa 80⁰. Die erste entspricht wahrscheinlich CH_2Cl_2, die zweite $CHCl_3$ und die dritte dem unveränderten CCl_4. Die Anwesenheit von Chloroform ist wie durch der Isonitrylreaktion, so auch nach der Fähigkeit, die Fehlingsche Lösung zu reduzieren (CCl_4 besitzt diese Eigenschaft nicht), festgestellt.

Schlussfolgerungen.

Die Reduktion der Oleïnsäure und die Erreichung einer grossen Utilisation hängt überhaupt nicht ab von der Dauer des Stehens ihrer Alkohol-Lösung in Anwesenheit von HCl und H_2SO_4.

Diese Reaktion verläuft nur bei Anwendung folgender Metalle als Kathode: *Pd*, *Pt*, *Rh*, *Ra*, *Ir*, *Os*, *Ni*, *Co* und *Cu*, wobei die Menge des Metalles und sein physikalischer Zustand eine wesentliche Rolle spielen.

Alle Reduktionsfälle in Anwesenheit der aufgezählten Metalle:

1. Elektrolytische, 2. die Einwirkung (aus ihren Oxyden) reduzierter Metalle auf Stoffe, die sich in gasförmigem Zustande befinden (Sabatier und Senderens), 3. Reduktion mittels galvanischer Paare und 4. durch die unmittelbare Einwirkung der Metallhydride auf Lösungen, werden auf dieselbe gemeinsame Ursache zurückgeführt — ohne deren Vorhandensein die Reaktion überhaupt nicht, oder in bedeutend schwächerem Grade verläuft — nämlich auf die spezifische Aktivität des okkludierten Wasserstoffes.

Metall, welches die grösste Wasserstoffmenge absorbiert oder eine leicht dissociierende Wasserstoffverbindung gibt, wird am vorteilhaftesten für praktische Zwecke sein. Am leichtesten verlaufen die Reduktionsprozesse mit *Pd* (wahrscheinlich auch mit *Rh* und *Ru*), ferner mit *Pt* (und man darf annehmen *Ir*, *Os*), *Ni*, *Co* und schliesslich *Cu*. Mit *Pd* verläuft die Reaktion bei 80 bis 90⁰ (Temperatur, welche der grössten Wasserstoffabsorption entspricht). Bei *Ni* etwa bei 200⁰. Technische Bedeutung wird wahrscheinlich nur Nickel haben, als ein verbreiteteres und billigeres Metall.

Die Elektrolyse gibt die besten Resultate, darauf folgt die Reduktion der Körper im gas- und dampfförmigen Zustande[1]) (vielleicht ist dies bedingt durch jene hohen Temperaturen, welcher man sich gewöhnlich bediente); der dritte Platz gehört den galvanischen Paaren und der letzte direkt den Metallhydriden.

Die Temperatursteigerung über eine gewisse Grenze kann von Nachteil sein, weil die Fähigkeit des Metalles, die Gase zu okkludieren, von einem gewissen Momente an ununterbrochen abnimmt.

1) Die Methode von Sabatier und Senderens.

Bei der Elektrolyse ist das Metall mit Wasserstoff übersättigt, und dank diesem Zustande können die Reaktionen auch bei niedrigen Temperaturen verlaufen, so dass die Stromanwendung als ein Verfahren erscheint, welches weitgehendere Erfolge verspricht, als das von Sabatier und Senderens[1]).

Der von Metallhydrid abgeschiedene Wasserstoff enthält nach van't Hoff in einem Molekül ein Atom Wasserstoff und befindet sich ausserdem im Zustande eines physikalisch komprimierten Gases[2]), was ihn auch vom Wasserstoff unterscheidet, der durch Einwirkung von Säuren auf Metalle, welche, wie z. B. *Zn*, *Mg* u. a., Wasserstoff nicht okkludieren, sich entwickelt.

Die Kontinuität der Verwendbarkeit eines gewissen Metalles und folglich auch die Vorteilhaftigkeit seiner Anwendung, wird dadurch bestimmt, inwiefern es sich indifferent zu den Stoffen verhält, welche in einer oder der anderen Weise an der Reaktion mitwirken.

Ungesättigte Verbindungen von sehr verschiedenem Charakter, Alkohole, Aldehyde, Ketone u. s. w.; cyklische Verbindungen: aromatische; der Terpen-, Pyrrol-, Thiophen-, Furan-, Pyridin-, Chinolinreihe u. s. w.; Nitro-, Nitroso-, Halogenderivate u. s. w. werden wahrscheinlich durch eine der erwähnten Methoden reduziert.

Die Reduktionsmethode muss, glaube ich, auch das Bürgerrecht erhalten bei Bestimmungen der Konstitution organischer Verbindungen und in der analytischen Praxis.

Spezielle Beispiele.

a) Die Untersuchung von Leinöl liefert einen neuen Beweis für die Existenz der Linolensäure und einer Isomeren der Linolsäure, die kein kristallinisches Tetrabromprodukt gibt.

b) Eleomargarinsäure aus dem Holzöl muss in einem Molekül 18 und keinesfalls 17 Kohlenstoffatome enthalten. Diese Linolsäure erscheint als die fünfte Isomere von den jetzt bekannten.

c) Oxystearinsäure aus dem Ricinusöl, die nach der elektrolytischen Reduktion erhalten wurde, ist identisch mit der früher von Kasansky beschriebenen.

d) Dorschlebertran enthält Säuren mit C_{18} bis C_{21}, d. h. es bestätigen sich die Angaben von Bull.

e) CCl_4 geht in Chloroform über und wahrscheinlich auch in niedrigere Chlorierungsprodukte: CH_2Cl_2 und CH_3Cl.

(Eingegangen: 6. September.)

1) Dasselbe gilt für Reduktion unter Druck.
2) Mendelejeff, Grundlagen der Chemie.

DAS GLEICHGEWICHT DES DEACONPROZESSES.

Von Dr. *Vogel von Falckenstein.*

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Der Deaconprozess:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows O_2 + 4\,HCl,$$

der technisch und theoretisch durch seine Beziehungen zu anderen wichtigen Gleichgewichten von Bedeutung ist, ist quantitativ nur von Lunge und Marmier[1]) untersucht worden. Da diese Autoren das Gleichgewicht nur von einer Seite und nur in einem ganz engen Temperaturintervall (430 und 480°) untersucht haben (bei höheren Temperaturen ergaben sich Unregelmässigkeiten durch Schmelzen des Katalysators), erschien eine eingehendere Erforschung von Interesse. Ueber deren Resultate soll in folgendem auszugsweise[2]) berichtet werden.

Es wurde zunächst versucht, durch das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit beider entgegengesetzter Reaktionen das Gleichgewicht zu bestimmen. Katalytische Einflüsse traten hindernd entgegen, so dass die Methode verlassen werden musste. Daher erschien es angezeigt, die Gleichgewichte selbst direkt zu bestimmen, ähnlich wie Lunge und Marmier gearbeitet hatten. Die geeignet gemischten Gase traten durch ein sehr langes, gleichförmig geheiztes und mit Katalysator gefülltes Gefäss hindurch aus einer engen Röhre in den zur Analyse dienenden Apparat. Als Katalysator diente bei Temperaturen um 450° mit $CuCl_2$ getränkter Asbest. Bei Temperaturen über 500° musste infolge Zusammenschmelzens des $CuCl_2$ an dessen Stelle $PtCl_4$ angewandt werden. Statt einer Austrittskapillare wurde ein enges Ausströmungsrohr angewendet, da selbst unter den günstigsten Verhältnissen bei 450° für $CuCl_2$ und 650° für $PtCl_4$ geringe Verschleppung von Katalysator in das Ausströmungsrohr nicht absolut zu vermeiden waren.

Das Gleichgewicht von der Cl_2-Seite der oben angeführten Gleichung wurde erreicht durch Sättigung von elektrolytisch entwickeltem Cl_2 mit H_2O-Dampf beim Durchperlen durch H_2O von bekannter Temperatur. Der austretende O_2 wurde volumetrisch durch Auffangen über $NaOH$-Lauge, die HCl und das Cl_2 durch Titration bestimmt.

Beim umgekehrten Vorgang wurde elektrolytisch entwickelter O_2 durch ein grosses Gefäss, das mit HCl-Lösung gefüllt war, geleitet und getrocknet. Die Regulierung der Konzentration des Gasgemisches an HCl erfolgte durch Veränderung der Temperatur des HCl-Gefässes, berechnet wurde sie jedoch aus der Titration des ausströmenden Gases $HCl + Cl_2$. Die Analyse erfolgte wie oben.

Die Temperaturmessung geschah durch ein geschütztes, wiederholt mit dem Goldschmelzpunkt geeichtes Pt, $PtRh$-Thermoelement.

Aus den so gewonnenen Zahlen wurde die Gleichgewichtskonstante K berechnet:

$$K = \frac{p_{H_2O}{}^2 \cdot p_{Cl_2}{}^2}{p_{O_2} \cdot p_{HCl}{}^4}.$$

Um einen Vergleich mit der Genauigkeit der Wärmetönung zu haben, ist der $\log K$ in die Tabellen einzusetzen, wie aus der später gegebenen Formel hervorgeht.

Die Zahlenwerte für den $\log K$ finden sich als Mittel zahlreicher Versuche von beiden Seiten in der Schlusstabelle. $\log K$ ergab sich als unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Gase. Einzelne nicht bedeutende Schwankungen kommen bei ganz gleichartigen Versuchen vor. Sie rühren wohl von komplizierenden Nebenreaktionen des Katalysators her. Dies tritt besonders deutlich beim $CuCl_2$ hervor. Hier konnte nach den Versuchen im Reaktionsraume die Gegenwart von bedeutenden Mengen Cu_2Cl_2 nachgewiesen werden. Berücksichtigt man nur die Mittelwerte, so ist offenbar, dass praktisch von beiden Seiten der Reaktion her überall dieselbe Konstante erreicht ist.

Tabelle 1.

	Reaktion von der Cl_2-Seite			Reaktion von der HCl-Seite		
t in Grad	Maximum $\log K$	Mittel $\log K$	Minimum $\log K$	Maximum $\log K$	Mittel $\log K$	Minimum $\log K$
450	1,77	1,50 (36)	1,16	1,69	1,49 (22)	1,35
650	− 0,319	− 0,407 (30)	− 0,620	− 0,347	− 0,390 (18)	− 0,538
600		− 0,046 (1)		+ 0,064	− 0,050 (4)	− 0,252

In der Tabelle sind die Mittelwerte für $\log K$ nebst den Maximal- und Minimalwerten verzeichnet. Unter den Mittelwerten steht in Klammern die Zahl der Versuche, aus denen das Mittel genommen wurde. Die Versuche bei 600° dienten nur zur Orientierung.

Thermodynamische Berechnung der Versuche.

Der Deaconprozess lässt sich als eine Kombination des Wasserdampf- und Salzsäuregleichgewichtes auffassen[1]):

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 105.

2) Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie.

1) Bodländer, Z. f. Elektroch. **8**, 841.

$$\begin{array}{r} 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2 \\ -\,4\,HCl \rightleftarrows -\,2\,H_2 -\,2\,Cl_2 \\ \hline 2\,H_2O + Cl_2 \rightleftarrows 4\,HCl + O_2 \end{array}$$

Da über beide Gleichgewichte Daten vorliegen, erscheint es von Interesse, die gefundenen Konstanten des Deaconprozesses mit denen zu vergleichen, die sich berechnen lassen. Eine derartige Berechnung hat Bodländer bereits durchgeführt. Auch Haber[1]) hat dasselbe behandelt. Das von ihm angenommene Wasserdampfgleichgewicht beruht auf sehr unsicheren Grundlagen. Es ist seitdem durch die Arbeit von Nernst und von Wartenberg[2]) näher erforscht worden. Dass von Haber eine annähernde Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen erzielt wird, hat seinen Grund in der anderen Bewertung des Korrektionsgliedes der aus den Dolezalekschen Versuchen über die EMK der Chlorknallgaskette abgeleiteten Formel, die auch wir anwenden. Im anderen Falle würden die Abweichungen noch ganz erheblich grösser sein.

Nernst hat in seiner Arbeit[3]) die Dolezalekschen Versuche behandelt. Er berechnet:

$$1)\quad \log\frac{[Cl_2]^2\cdot[H_2]^2}{[HCl]_4} = -\frac{88000}{4{,}571\cdot T} - 1{,}6.$$

Die Berechnung der Versuche nach dieser Formel stimmt sehr gut mit der Beobachtung überein.

Für das Wasserdampfgleichgewicht halte ich mich gleichfalls an die Nernstsche Arbeit[4]).

1) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 163.
2) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen **1905**, Heft 1; Z. f. phys. Chem. **56**, 530 (1906).
3) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen **1906**, Heft 1, 27.
4) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen **1906**, Heft 1, 24.

Die Formel:

$$2)\quad \log\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2\cdot[O_2]} = \frac{25050}{T} - 1{,}75\log T - 0{,}00013\,T + 0{,}2$$

stimmt aufs beste mit den Nernst und von Wartenbergschen Versuchen bei etwa 1200 und 1900° C. überein.

Addition von 1) und 2) ergibt:

$$3)\quad \log\frac{[H_2O]^2\cdot[Cl_2]^2}{[O_2]\cdot[HCl]^4} = \frac{5790}{T} - 1{,}75\log T - 0{,}00013\,T - 1{,}4.$$

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der in Tabelle 1 gegebenen Versuchsdaten für $\log K$ verglichen mit den aus Formel 3 berechneten Werten. Ausserdem sind noch die bereits vorliegenden Versuche von Lunge und Marmier hinzugefügt.

Tabelle 2.

t in Grad C. beob.	ber.	$\log K$ gef.	ber.		
450	452	1,49	1,52	58	Versuche des Verf.
600	605	−0,05	−0,02	5	Versuche des Verf.
650	646	−0,40	−0,43	48	Versuche des Verf.
430	442	1,61	1,78	9	Versuche von Lunge und Marmier.
480	464	1,34	1,15	7	Versuche von Lunge und Marmier.

Die Uebereinstimmung mit der Berechnung ist sehr gut.

Zum Schluss möchte ich noch Herrn Professor Nernst für die liebenswürdige Anregung zu dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

(Eingegangen: 26. September.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

THERMODYNAMISCHES.

Im Anschluss an die Arbeit von Nernst (Z. f. Elektroch. **12**, 738) sei der Gedankengang zweier Veröffentlichungen, eine von Trevor und eine zweite von Bell, ohne Kommentar wiedergegeben, die sich mit der von Richards und van't Hoff abgeleiteten Beziehung zwischen freier Energie und Temperatur beschäftigen. Wie wir in Z. f. Elektroch. **10**, 639 ausführlich mitteilten, hat Th. W. Richards aus experimentellem Material eine lineare Beziehung zwischen den Temperaturkoëffizienten von freier Energie A und Gesamtenergie U einer chemischen Reaktion abgeleitet von der Form:

$$(1)\quad \frac{\partial A}{\partial T} = -M\frac{\partial U}{\partial T},$$

und zwar war $M =$ etwa 2 und schwankte bei zehn Reaktionen zwischen 0,5 und 7,0. Da die Aenderung der Wärmekapazität einer Reaktion Δc mit dem Temperaturkoëffizienten der Aenderung der Gesamtenergie bekanntlich in der Beziehung:

$$(2)\quad -\Delta c = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

steht, so folgt auch eine lineare Funktion zwischen Wärmekapazitätsänderung und Temperaturkoëffizient der freien Energie.

Diese theoretisch hochwichtige Beziehung fand auch van't Hoff auf einem anderen Wege und erhielt die Gleichung:

$$(3)\quad A - U_0 = aT - \Delta c\,T\ln T.$$

U_0 ist die Aenderung der Gesamtenergie bei der absoluten Temperatur $T = 0$ und a eine

Integrationskonstante; bei $T = 0$ ist $A_0 = U_0$, und durch Differenziation erhält man:

$$\frac{dA}{dT} = a - \Delta c (1 + \ln T), \tag{4}$$

wobei Δc als unabhängig von der Temperatur gesetzt ist. Bei Reaktionen ohne innere Arbeitsleistung, z. B. der Ausdehnung eines Gases, wird $A = aT$ und bei Umwandlungen ohne Konzentrationsänderungen, wo in der Gleichung (4) der Summand a verschwindet:

$$\frac{dA}{dT} = -\Delta c (1 + \ln T). \tag{5}$$

Der Faktor $(1 + \ln T)$ würde bei 18^0 etwa 6,7 betragen, was nach der Experimentaltabelle in Z. f. Elektroch. **10**, 641 auch wirklich der Fall zu sein scheint.

Mit diesen Ableitungen beschäftigt sich J. E. Trevor in einer Veröffentlichung: „The Dependence of Free Energy upon Temperature (Journ. of physic. Chem. **9**, 269 bis 310 [1905]). van't Hoff habe seine Ableitung unter der Voraussetzung gemacht, dass die Differenz der spezifischen Wärmen Δc unabhängig von der Temperatur sei. Sind ausser T die Widerstandsvariablen eines Systems konstant, so ist die spezifische Wärme des Systems c_x:

$$c_x = + T \frac{\partial \eta}{\partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, \tag{6}$$

wo η die spezifische Entropie und F die spezifische freie Energie des Systems sei. Bezeichnet man mit Δc_x und ΔF (ΔF ist dieselbe Grösse, die oben mit A bezeichnet war) eine Differenz zweier c_x- und F-Werte, d. h. die Aenderungen von c und F bei der Reaktion, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2} = - \frac{\Delta c_x}{T} \tag{7}$$

Integration über ein so kleines Temperaturgebiet T bis T_0, innerhalb dessen man Δc_x als unabhängig von der Temperatur betrachten kann, gibt:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial T} - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_0 = - \Delta c_x \ln T + \Delta c_x \ln T_0, \tag{8}$$

und eine zweite Integration, unter Einsatz von $-\Delta \eta_0$ für $\partial \Delta F / \partial T$, der spezifischen Entropie bei T_0, ergibt eine bereits im Jahre 1882 von Helmholtz abgeleitete Gleichung:

$$\Delta F - \Delta F_0 = (\Delta c_x - \Delta \eta_0)(T - T_0) - \Delta c_x T \ln \frac{T}{T_0} \tag{9}$$

oder geordnet:

$$\begin{aligned} \Delta F = & - \Delta c_x T \ln T \\ & + T(\Delta c_x - \Delta \eta_0 + \Delta c_x \ln T_0) \\ & + \Delta F_0 + T_0 \Delta c_x + T_0 \Delta \eta_0. \end{aligned} \tag{10}$$

Nur wenn man c_x als vollkommen von der Temperatur unabhängig ansieht, kann man bis $T = 0$ integrieren; das sei aber nicht zulässig. Man erhält nur, wenn man die Unabhängigkeit fest hält, also $\frac{\partial \Delta c_x}{\partial T} = 0$ setzt, eine Gleichung der Form:

$$\Delta F = U_0 + aT - \Delta c_x T \ln T, \tag{3}$$

worin U_0 die Summe der letzten drei Ausdrücke ohne T ist und a für den Koëffizienten von T in Gleichung (10) gesetzt ist, oder differenziert:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \frac{\partial A}{\partial T} = a - \Delta c (1 + \ln T). \tag{4}$$

Verf. wendet sich nun der Gleichung (1) von Richards zu. Vereinigt mit Gleichung (6) und integriert ergibt sich:

$$\Delta c_x = \frac{\Delta \eta_0}{M T_0^{1/M}} \cdot T^{1/M} = a T^{1/M}, \tag{11}$$

d. h. Richards Gleichung ist identisch mit der Annahme, dass Δc_x der $^1/_M$ten Potenz von der Temperatur proportional ist (a ist eine neue Konstante).

Die weitere mathematische Behandlung der Richardsschen Annahme wird in der zweiten zu besprechenden Arbeit von J. M. Bell: „Free Energy and Heat Capacity" an der Hand experimenteller Daten genauer geprüft (Journ. of physic. Chem. **9**, 381 bis 391).

Richards hat seine Rechnungen auf Zahlen von Marignac (Ann. Chim. Phys. [5] **8**, 418 [1876]) begründet; Marignac hat seine Messungen in vier Dezimalstellen angegeben, aber selbst betont, dass die dritte Stelle schon auf ein bis zwei Einheiten, zuweilen auf drei, unsicher ist. Verf. sucht nun zu zeigen, dass diese Unsicherheit die Rechnungen von Richards unzulässig macht.

Diese Rechnungen des Verf. betreffen den Vorgang im Daniellelement (vergl. Z. f. Elektroch. **10**, 638):

$$Zn + CuSO_4\ 200\ H_2O = Cu + ZnSO_4\ 200\ H_2O.$$

Für die spezifische Wärme gibt Marignac an:

Zwischen 18 bis 25^0	Zwischen 22 und 53^0	Mittelwert
0,9504	0,9527	0,9516

woraus Richards in Anbetracht der Fehlerquellen auf die Unabhängigkeit von c von der Temperatur schliesst. Richards berechnet die spezifische Wärme der verschwindenden Stoffe, $Zn + CuSO_4\ 200\ H_2O$, zu 14996, die der entstehenden, $Cu + ZnSO_4\ 200\ H_2O$, zu 15013 Mayer-Einheiten (C^0/Joule) (vergl. Tabelle, Z. f. Elektroch. **10**, 639), Differenz 17 Mayer. Nun sind aber die Zahlen auf mindestens 0,1 % unsicher, die Gesamtunsicherheit ist also ± 30 oder, wenn man 0,2 % Unsicherheit zulässt, ± 60 Mayer, so dass die Fehlerquellen weit höher sind, als die zur Rechnung von Richards benutzte Differenz von 17 Mayer. Fast ebenso unsicher sind alle Zahlen der Tabelle von Richards, sowohl in Bezug auf Absolutwerte,

wie auch in Bezug auf Vorzeichen. Ausserdem ist, wie Trevor gezeigt hat, Richards Gleichung (1) äquivalent mit der Gleichung (11):

(11a) $\Delta c = a T^{1/2}$,

wenn man für M den Richardsschen Mittelwert 2 einsetzt (siehe S. 764, linke Spalte, letzte Zeile); anderseits hat Richards aber bei seiner Rechnung c zwischen 18 und 53° als unabhängig von der Temperatur angesetzt.

Aus der Integration des zweiten Hauptsatzes erhält man (wenn A und U wieder Aenderung von freier und gesamter Energie bedeuten):

$$(12) \qquad -T\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} = \frac{\partial U}{\partial T} = \Delta c.$$

Das Vorzeichen von Δc ist also entgegengesetzt demjenigen der zweiten Ableitung von A, $\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}$; ferner ist Δc, d. h. die Aenderung der Wärmekapazität $=0$, in dem Temperaturbereich, in welchem $\frac{\partial A^2}{\partial T^2}$ unabhängig von der Temperatur ist. Folgendes sind einige

Beispiele: Der Bleiakkumulator hat nach Streintz (Wied. Ann. **46**, 499; siehe auch Dolezalek, Bleiakkumulator, 1901, S. 55, Figur, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle) zwischen 20 und 65° einen konstanten Temperaturkoëffizienten, d. h. die Beziehung zwischen EMK und T ist linear, wenn die Säure 0,0005 n. ist. Hier ist also $\Delta c = 0$, und $\frac{dA}{dT}$ steht mit $\frac{dU}{dT}$ nicht in linearer Beziehung. Dasselbe gilt nach Lewis und Richards (Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 1 [1899]) für Kadmiumamalgamzellen, allerdings auch nur für einen relativ kleinen Temperaturbereich zwischen 0 und 24°, sowie für Zinkamalgamketten zwischen 0 und 30°. Weber (Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305 [1899]) fand dagegen, dass in einem grossen Temperaturbereich, bis 400°, Ketten der Form:

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$$

und

$$Pb \mid PbCl_2 - PbBr_2 \mid Pb$$

keine Aenderung der Wärmekapazität aufweisen, deshalb ist $\frac{\partial U}{\partial T} = 0$, und da $\frac{\partial A}{\partial T}$ sehr gross ist, kann zwischen beiden keine lineare Beziehung herrschen. Die Richardssche Gleichung (1) widerspricht also den experimentellen Tatsachen: wenn $\frac{\partial A}{\partial T}$ linear ist, so ist $\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} = 0$ und auch $-T\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}$, nach Gleichung (12) also auch $\frac{\partial U}{\partial T}$, und folglich kann, da $\frac{\partial A}{\partial T}$ meist sehr gross ist, überhaupt zwischen $\frac{\partial A}{\partial T}$ und $\frac{\partial U}{\partial T}$ keine algebraische Beziehung bestehen.

Bei gewissen Oxydations- und Reduktionszellen ändert sich nach Ochs (Dissert., Basel 1895) $\frac{\partial A}{\partial T}$ nicht linear mit der Temperatur, d. h. die EMK-T-Kurve ist keine Gerade. Aber auch hier treten in den Kurven, z. B. bei $HMnO_4 + H_2SO_4$, Wendepunkte auf, und $\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}$ ist bald positiv, bald negativ, da aber $\frac{\partial A}{\partial T}$ stets positiv bleibt, kann die Gleichung (I) von Richards nicht richtig sein. Gleiches gilt für die Mischung $CrO_3 + H_2SO_4$.

Zum Schluss macht Verf. noch gegen die Ableitung von van't Hoff Einwände, die sich im wesentlichen mit denjenigen von Trevor decken. van't Hoff hat die in Gleichung (3) vorkommende Integrationskonstante a physikalisch dahin interpretiert, dass sie proportional zu dem Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen vor und nach der Reaktion ist. In den Fällen, wo sich die Konzentration nicht ändert, verschwindet der Faktor mit a aus der Gleichung (3) (vergl S. 764). Verf. sucht durch mathematische Ableitungen zu zeigen, dass die Annahme, dass a verschwindet, unvereinbar mit der Annahme sei, dass Δc unabhängig von der Temperatur ist. H. D.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 1. Oktober 1906:

12e. W. 23474. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen und Flüssigkeiten im Gegenstrom unter Anwendung von übereinander angeordneten Schalen. A. Wilhelmi, Antonienhütte, O.-S. 23. 2. 05.

12i. K. 30154. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge. R. Kother, Kunewalde. 14. 8. 05.

12o. B. 26363. Verfahren zur Gewinnung p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd; Zus. z. Anm. B. 25225. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5. 8. 99.

12o. B. 38375. Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28. 10. 04.

21b. R. 17843. Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen elektrischer Energie mittels brennbarer Gase. J. H. Reid, Newark, V. St. A. 25. 2. 03.

21b. W. 24425. Verfahren, um bei Elementen, welche als Depolarisationsflüssigkeit Eisenchlorid enthalten, die Diffusion desselben an die negative Polelektrode, z. B. Zink, zu verhindern. G. A. Wedekind, Hamburg. 7. 9. 05.

21e. W. 26023. Bifilar-Elektrometer. Th. Wulf, Valkenburg, Holland. 14. 7. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 1. Oktober 1906:

12a. 177304. Verfahren zur Konzentration von Flüssigkeiten in Rohren. P. Kestner, Lille. 21. 11. 02.

12e. 177305. Hochofengasreiniger. E. Weisse, Düdelingen, und C. Kiesselbach, Rath bei Düsseldorf. 17. 5. 04.

12m. 177613. Verfahren zur Herstellung von Erdalkalihydroxyd. H. Schulze, Bernburg. 6. 12. 04.

12o. 177490. Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole durch elektrolytische Reduktion aromatischer Säuren; Zus. z. Pat. 166181. C. Mettler, München. 18. 11. 04.

12o. 177614. Verfahren zur Darstellung von fetten, aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden. A. Béhal und M. Sommelet, Paris. 30. 3. 04.

12o. 177615. Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen. A. Béhal und M. Sommelet, Paris. 30. 3. 04. (Für die Anmeldungen 177614 und 177615 ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 6. 1. 04 anerkannt.)

12p. 177694. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. E. Merck, Darmstadt. 20. 10 04.

12q. 177491. Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29. 12. 05.

17g. 177519. Verfahren und Vorrichtung zur Trennung gasförmiger Gemische. G. Claude, Paris. 5. 2. 03.

21c. 177651. Ein Dreiwegeumschalter zur Ladung von Sammlerbatterieen ohne Zusatzmaschine; Zus. z. Pat. 154564. C. Kraft, Bukarest. 30. 5. 05.

40c. 177358. Verfahren zur Reduktion der schwefel-, arsen- oder antimonhaltigen Metallerze auf elektrolytischem Wege durch nascierenden Wasserstoff auf der durch Erz bedeckten Kathode. N. H. M. Dekker, Paris. 30. 10. 04.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate vom Datum der Veröffentlichung an in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 12. September 1906:

1905.

16008. Roloff. Methode zur Erhöhung der Kapazität elektrischer Akkumulatoren.

17674. Warren, Busschots & Wood. Elektrischer Akkumulator.

17727. Lewis & Corey. Elektrolytische Ausfällung von Metallen.

25771. Frick. Elektrischer Transformatorofen.

1906.

52. Jeantand. Benutzung eines speziellen aktiven Materials für Akkumulatoren (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 5. 1. 05).

1019. Gin. Elektrischer Ofen.

2823. Teichner & Askenasy. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Persulfaten.

3344. Connolly. Verfahren zur Darstellung eines isolierenden Materials und Bekleidung von Metall damit.

3345. Connolly. Dasselbe.

3905. Applegarth & Quain. Darstellung von Ozon.

Vom 19 September 1906:

1905.

20175 u. 20175A. Just, Hanaman, Landesberger, Salzmann und Vereinigte Elektrizitäts-A.-G. Darstellung eines Glühkörpers für Glühlampen (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 5. 10. 05).

23408. Asbeck. Blei und Silber aus ihren Erzen.

26277. Heberlein. Behandlung von metallhaltigen Erzen oder Verbindungen als Vorbereitung zum Schmelzprozess.

1906.

915. Digby und Marshall. Darstellung von Hypochloritlösungen.

2047. Cooper. Darstellung von Cyanverbindungen und Nebenprodukten von Humus.

4716. Mc Donald. Elektrolytischer Apparat.

BÜCHERSCHAU.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Prof. Dr. **H. Erdmann**-Charlottenburg. 4. Aufl. (9. bis 12. Tausend), XXVI u. 796 Seiten mit 303 Abbildungen, 95 Tabellen, 8 Tafeln. Vieweg & Sohn. Braunschweig 1906. Preis in Leinw. geb. 15 Mk., in Halbfr. 16 Mk.

Der Konsum dieses nach seinen früheren Auflagen bereits (diese Zeitschrift **7**, 456 u. 476, und **8**, 660) besprochenen Buches ist — aus den früher angeführten Gründen muss man sagen leider — weiter gewachsen. Es ist ein, was seinen theoretischen Inhalt anbetrifft, unmodernes Buch geblieben, daran kann auch nichts ändern, dass an manchen Stellen, wo dies nicht zu umgehen war, scheinbar moderne Brocken eingesprengt sind. Ueber ihre Qualität kann man sich orientieren, wenn man z. B. auf S. 50 liest, wie die „seit Clausius" bekannte Ionentheorie mit der Behauptung verquickt wird, dass Salze schwacher Basen und Säuren überwiegend hydrolytisch dissociiert seien. Dass selbst Anilinacetat nur etwa zur Hälfte hydrolytisch zerfallen ist, weiss der Verf. offenbar nicht. Die Valenz wird als eine Eigentümlichkeit „gewisser" (!) Elemente (S. 85) bezeichnet. Vom Wasserstoff wird auf S. 122 verkündet, dass er sich in wässeriger Lösung verhältnismässig leicht in Ionen spalten lasse! Auf S. 239 u. 240 legt der Verf. dar, dass er die Theorie der Luftverflüssigung noch immer nicht verstanden hat. Er glaubt wie Pictet, der auf der Meraner Naturforscher-Versammlung mit dieser Ansicht allgemeines Schütteln des Kopfes hervorrief, dass die Abkühlung der sich entspannenden Luft durch Arbeitsleistung bedingt sei. Dem entspricht auch, dass der Verf. auf S. 95 den 1877er Apparat von Pictet genau abbildet und beschreibt, trotzdem jeder Kundige weiss, dass der Apparat entweder nur in der Phantasie des Erfinders existiert hat oder doch keinesfalls Sauerstoff hat verflüssigen können. Auf S. 144 meint der Verf., dass sich das Massenwirkungsgesetz aus der Atomtheorie ab-

leiten lasse. Die nächste S. 145 zeigt aufs schlagendste, wie gänzlich unfähig der Verf. ist, dieses Fundamentalgesetz an passenden Beispielen klar zu machen. Es ist hier wie anderwärts offenbar nur die Absicht, dem Leser einige Phrasen vorzusetzen und ihm im übrigen mit den unverdauten und unverdaulichen Andeutungen den Eindruck einer modernen Behandlung der Chemie vorzugaukeln. Das gleiche trifft auf den Rest der Seite zu, auf dem eine Quintessenz der Thermodynamik geboten wird. Nun kann doch gesagt werden, dass man im Erdmann Auskunft über Entropie, freie Energie und sogar das thermodynamische Potential findet! Weitere solcher Blendwirkungen findet man im Autorenregister; danach ist die einzige chemische Leistung Ostwalds die Einführung einer neuen Kalorie; man vergleiche damit, wie unendlich viel mehr Erdmann selbst für die Chemie getan hat! Die Bedeutung Nernsts ist allerdings seit der letzten Auflage ein klein wenig höher bewertet worden. Bedauerlicherweise hat der Verf. sogar versäumt, die Resultate der ihm sicher nicht unbekannten wichtigen Arbeit von F. W. Küster und Grüters (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **41** [1904], 1 ff.) über die Hydrate der Salpetersäure (S. 176) zu benutzen und zu zitieren. Die unreelle Tabelle S. 41 (vergl. diese Zeitschrift **8**, 661) über die Molekulargewichte der Elemente ist unbeirrt wieder erschienen. Auf S. 267 ist die unrichtige Angabe über die Verbindungen von SO_3 und H_2SO_4 noch immer vorhanden, ebenso auf S. 270 die falsche Formel der Ueberschwefelsäure und die Angabe über ihr Vorkommen in den Akkumulatoren.

So viel, um unsere Ansicht zu begründen, dass das Buch in theoretischer Hinsicht sich seine Unzuverlässigkeit bewahrt hat und höchstens geeignet ist, ein gefährliches Halbwissen zu vermitteln, welches gewöhnlich schlimmer als gänzliche Unwissenheit ist. Speziell der Elektrochemiker wird auch bei dieser Auflage nicht auf seine Rechnung kommen, die eingestreuten Kapitel über elektrochemische Verhältnisse sind zu dürftig und entbehren des organischen Zusammenhanges mit dem übrigen Inhalt.

Dass das Buch in Bezug auf den empirischen Teil der Chemie nicht brauchbar sei, soll mit den vorstehenden Bemängelungen nicht gesagt sein; im Gegenteil bringt es hier viel Interessantes und Wissenswertes in geschickter Anordnung. Allerdings gehörte es sich, dass der Name Gorup-Besanez im Titel oder im Vorwort einen gebührenden Platz fände; denn die ganze Anlage und Einteilung des Buches ist noch immer unverkennbar die der letzten Auflage des Gorup-Besanez, und es ist keineswegs ein kleiner Teil dessen, was gut an dem Buche ist, der seinem Vorgänger entstammt.

Nach dem Gesagten werden unsere Leser sich selbst die Frage beantworten können, ob sie im Bedarfsfall das Werk anschaffen sollen.

R. A.

Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften. Von Prof. Dr. **Edmund O. von Lippmann,** Direktor der „Zuckerraffinerie Halle" zu Halle a. S. 590 S. Verlag von Veit & Co., Leipzig. 1906. Preis geh. 9 Mk.

Dem Wunsche vieler Fachgenossen entsprechend, hat der Verfasser seine zahlreichen, an den verschiedensten Stellen publizierten Abhandlungen und Vorträge historischen Inhalts zusammengestellt und herausgegeben. Aus der reichen Fülle des Gebotenen seien nur einige Kapitel erwähnt. Die Abschnitte „Die chemischen Kenntnisse des Plinius" und „Die chemischen Kenntnisse des Dioskorides" geben uns eine anschauliche Darstellung der Chemie des ersten nachchristlichen Jahrhunderts und dürften nicht allein von naturwissenschaftlichem, sondern auch von allgemein kulturhistorischem Interesse sein. Doch auch Stoffe speziellerer Art finden vielfach Behandlung; insbesondere sind der Geschichte des Zuckers und der Zuckerindustrie mehrere Abhandlungen gewidmet. Die Kapitel „Zur Geschichte der Kältemischungen" und „Robert Mayer und das Gesetz von der Erhaltung der Kraft" rufen ganz besonders das Interesse des Physikochemikers wach.

Die stets fesselnde Darstellungsweise des Verfassers wird dem Werke eine rasche Verbreitung sichern. Dass es noch immer sehr der Anregung zu kulturhistorischen Studien auf chemischem Gebiete bedarf, lehrt die erst jüngst beim Kongress für angewandte Chemie in Rom erfolgte Gründung einer Sektion für „Geschichte der Chemie und der chemischen Technik". Das vorliegende Werk muss daher mit Freude begrüsst werden und ist jedem Naturwissenschaftler zur Lektüre zu empfehlen.

H. Pick.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aberdeen. Bei der 400. Jahresfeier der Universität wurden Prof. Ostwald-Leipzig, Prof. Anschütz-Bonn, Prof. Liebreich-Berlin und Prof. Kobert-Rostock zu Ehrendoktoren ernannt.

Baltimore. Professor G. W. Lehmann, Hauptchemiker des Baltimore Board of Health, starb im Alter von 62 Jahren.

Czernowitz (Universität). Der a. o. Prof. Dr. C. Pomeranz-Wien wurde als o. Professor berufen.

Innsbruck (Universität). Privatdozent der Physik Dr. H. Mache-Wien wurde als a. o. Professor berufen.

Krakau (Universität). Prof. Dr. A. Stopczanski (angewandte medizinische Chemie) tritt in den Ruhestand und wurde zum Hofrat ernannt. — An seiner Stelle wurde der a. o. Prof. Dr. L. Marchlewski zum o. Professor der angewandten medizinischen Chemie ernannt.

Prag (Technische Hochschule). Prof. Dr. K. Preis (Chemie) tritt in den Ruhestand; er wurde zum Hofrat ernannt.

Wien (Universität). Prof. Dr. Z. H. Skraup-Graz wurde als o. Professor für Chemie berufen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 451. Traube, jetzt: Charlottenburg, Tegeler Weg 108.
Nr. 676. Bose, jetzt: Professor, Oliva bei Danzig, Westpr., Georgstrasse 22.
„ 696. Müller, jetzt: Stuttgart, Kepler-Strasse 7.
„ 799. Marie, jetzt: Paris VI, 18 Rue cherche midi.
„ 812. Hafen, jetzt: Wien I, Singer-Strasse 22.
„ 819. Schenck, jetzt: Professor, Aachen, Monhaims-Allee 50.
„ 1117. Bradshaw, jetzt: Harper-Adams Agricultural College, Newport, Shropshire.
„ 1121. Fink, jetzt: Leipzig, Bromme-Strasse 8, II.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 19. Oktober 1906. Nr. 42. (S. 769—780.)

DIE POLARISATIONSKAPAZITÄT VON EISEN UND IHR ZUSAMMENHANG MIT DER PASSIVITÄT [1]).

Von *C. Mc Cheyne Gordon* und *Friend E. Clark*.

Wir berichten im folgenden über einige Messungen über die Polarisationskapazität von Eisenelektroden. Die Messungen wurden in der Erwartung unternommen, dass die Polarisationswerte in einer Anzahl von Lösungen Gesichtspunkte für oder gegen die Erklärung der Passivität durch eine Oxydhaut geben möchten. Wie wir zeigen werden, sind wir durch die Ergebnisse der Messungen zu der Ansicht geführt worden, dass die Oxydhauttheorie doch wohl die exakte Erklärung der Passivität ist.

Finkelstein [2]) hat die Polarisationskapazität von Eisen in konzentrierter Salpetersäure nach derselben Methode wie wir und zu demselben Endzweck gemessen, kam aber zu dem entgegengesetzten Schluss. Seine Kapazitätsmessungen stehen jedoch nicht in unbedingtem Gegensatz zu der Oxydhauttheorie; die Hauptgründe gegen dieselbe entnimmt er vielmehr seinen Potentialmessungen am Eisen.

Die Methode ist die zuerst von Gordon benutzte [3]) und von Nernst [4]) angegebene; später haben sie Scott [5]) und andere im Laboratorium von Nernst verwandt. Sie beruht auf dem Vergleich der Elektrodenkapazität mit einem metallischen Kondensator in der Wheatstoneschen Brücke, mit Telephon als Nullinstrument. Meist gibt die Methode nur bei kleinen Messstromstärken, nahe an der Hörbarkeitsgrenze des Telephons, ein scharfes Minimum. Bei Vergleichen mit dem Metallkondensator muss man einen variablen Widerstand einschalten, um den Widerstand des Elektrolyten, der ja mit der Elektrodenkapazität in Reihe geschaltet ist, zu kompensieren. Zuweilen muss man noch einen Widerstand mit dem Metallkondensator parallel schalten, um die zur Elektrodenkapazität parallel liegende, oft vorhandene Stromleitung zu kompensieren; bei anderen Elektroden ist der parallel geschaltete Widerstand unnötig. Diese neben der Kapazität vorhandene und zu ihr parallel liegende Stromleitung bei vielen Elektroden ist für die Interpretation unserer Versuche von Bedeutung.

Die allgemeine Auffassung ist, dass die nach der genannten Methode gemessene Kapazität entweder eine richtige elektrostatische Kapazität ist, verursacht durch einen Elektrodenüberzug von grossem Widerstand, oder eine scheinbare Kapazität, verursacht durch die Aenderung des Elektrodenpotentials, die von Konzentrationsänderungen im Elektrolyten oder in der Elektrode herrührt. Anodisch polarisiertes Aluminium ist ein typisches Beispiel für den ersten Fall, während man für Quecksilber und Platin annimmt, dass ihre Kapazität Konzentrationsänderungen zur Ursache hat. Bei Untersuchung der letztgenannten Metalle braucht man dem Messkondensator keinen Widerstand parallel zu schalten, während es beim *Al* im allgemeinen nötig ist.

Indessen beweist ein gutes Telephonminimum ohne Einschaltung eines Widerstandes nicht unbedingt die Abwesenheit eines Elektrodenüberzuges von hohem Widerstand. Der Grund kann vielmehr auch sein, dass der Widerstand im Vergleich zu der Kapazität so hoch ist, dass er keinen merkbaren Einfluss auf den Telephonstrom ausübt. Ein Beispiel dafür ist der anodische Ueberzug auf Aluminium. Für dünnere Ueberzüge (Häute) ist ein paralleler Widerstand nötig, aber bei dickeren Ueberzügen ist der Widerstand zu hoch, um einen merkbaren Einfluss auf das Telephonminimum auszuüben. Während also die Notwendigkeit eines parallel geschalteten Widerstandes nur durch die Annahme eines hohen Hautwiderstandes erklärt werden kann, so weist seine Entbehrlichkeit darauf hin, dass entweder eine Haut von noch grösserem Widerstande vorhanden ist, oder dass die gemessene Kapazität überhaupt nicht einer Haut, sondern Konzentrationsänderungen zuzuschreiben ist.

Die von uns gemessenen Elektroden waren Eisendrähte, etwa 0,8 mm dick, für Messzwecke angefertigt, und von 99,6 prozentiger Reinheit. Sie waren in die verschiedenen Lösungen verschieden tief eingetaucht, meist waren etwa 0,3 qcm von der Lösung bespült. Die im folgenden angegebenen Zahlen für die Kapazitäten und parallel geschalteten Widerstände sind so umgerechnet, dass sie sich auf 1 qcm der einzelnen Elektroden beziehen. Infolge der Einwirkung gewisser Lösungen auf das Eisen ist die wahre Oberflächengrösse der Elektroden etwas unsicher, so dass die Absolutwerte keine sehr grosse Genauigkeit beanspruchen können. Die relativen Werte für ein Elektrodenpaar in verschiedenen Lösungen sind aber auf einige Prozent genau.

---

1) Nach dem Manuskript übersetzt. H. D.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91 (1902).
3) Z. f. Elektroch. **3**, 163 (1896); Wied. Ann. **61**, 1 (1897).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 622 (1894).
5) Wied. Ann. **67**, 388 (1899).

Beobachtungsresultate.

Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1,43.

In HNO_3 obiger Konzentration gaben fünf Paar Elektroden mit Oberflächen von 0,12 bis 0,3 qcm Kapazitäten zwischen

58,7 bis 66 Mikrofarad (Mf.) Mittel: 63,6 Mf.

Dies ist in guter Uebereinstimmung mit den Messungen von Finkelstein. Seine Werte waren teilweise etwas grösser, aber seine meisten liegen innerhalb derselben Grenzen. Unsere Beobachtungen unterscheiden sich von den seinigen in Bezug auf den parallel gelegten Widerstand. Er fand keine Andeutung einer der Kapazität parallel liegenden Leitung und leitet teilweise daraus seinen Beweis gegen die Hauttheorie ab. Mit so grossen Elektroden, wie Finkelstein sie benutzte, 0,33 qcm oder mehr, fanden wir ebenfalls keine Verbesserung des Minimums durch Parallelschaltung eines Widerstandes zum Kondensator. Dagegen macht mit kleineren Elektroden — weniger als 0,2 qcm — ein parallel geschalteter Widerstand das Minimum erheblich schärfer. Ein Widerstand, der sich deutlich als zu gross erwies, und derjenige, der deutlich zu klein war, unterschieden sich um 20 bis 25 %, d. h. man kann den zur Kompensierung nötigen Widerstand nicht exakt messen, sondern nur zwischen zwei Werten von etwa 25 % Unterschied einengen. Das Mittel zwischen diesen beiden beobachteten Werten bei einem Draht von 0,12 qcm Oberfläche betrug bei zwei Messungen 36 und 30 Ohm und bei Elektroden von 0,2 qcm 60 Ohm für 1 qcm.

Dass wir bei kleineren Elektroden einen Widerstand einschalten mussten, nicht aber bei grösseren, liegt wahrscheinlich an der grösseren Dichte des Messstromes bei den kleineren Elektroden. Hohe Stromdichten reduzieren wahrscheinlich den Widerstand der Haut; jedenfalls bringen sie das Vorhandensein einer Nebenleitung zur Erscheinung. Diese Nebenleitung wächst mit zunehmender Polarisation, wie der höhere Widerstand bei grösseren Elektroden zeigt. Die Kleinheit der Messstromdichte, die man bei Elektroden von mehr als 0,3 qcm hat, macht die parallele Stromleitung so klein, dass sie keinen Effekt mehr auf den Telephonstrom ausübt. Direkte Messungen über den Einfluss verschiedener Messstromdichten sowie auch während der Polarisation durch einen Gleichstrom würden zweifelsohne ein sicheres Bild von den Aenderungen des parallelen Widerstandes geben. Wir haben solche Messungen noch nicht gemacht. Die Kapazität in rauchender Salpetersäure war etwa derselben Grösse, wie in der Säure von der Dichte 1,43.

Verdünnte Salpetersäure.

Elektroden, die in konzentrierter HNO_3 passiv gemacht sind, geben gleich nach der Ueberführung in verdünnte Säure dieselbe Kapazität. Diese blieb mehr oder weniger lange gleich, je nach Länge der Zeit, die die Elektrode in der konzentrierteren Säure zugebracht hatte. Nach einiger Zeit begann die Kapazität sehr schnell zu steigen und gelangte in weniger als einer Minute von dem Wert für konzentrierte Lösungen zu einem reinen Widerstandsminimum, ohne eine Spur von Polarisationskapazität. Gleichzeitig trat deutliche Auflösung des Eisens in der HNO_3 auf.

Bevor das Wachsen der Kapazität deutlich wird, bemerkt man eine Abnahme der Schärfe des Minimums, genau so, wie wenn eine Haut vorhanden wäre, deren Widerstand beträchtlich abnimmt, bevor ihre Dicke eine wesentliche Aenderung erfahren hat.

Ferrosulfat.

Gleich nach der Ueberführung aus konzentrierter HNO_3 fanden wir in Ferrosulfat:

58,7 Mf.,

nach 10 Minuten langem Stehen in der $FeSO_4$-Lösung:

103 Mf. und 10 Ohm;

nach Ueberführung aus der verdünnten HNO_3-Lösung in die $FeSO_4$-Lösung:

80 Mf. und 44 Ohm.

Nach kathodischer Polarisation mit elektrolytischer Eisenabscheidung zeigte sich ein scharfes Minimum ohne Andeutung von Kapazität. Nach anodischer Polarisation mit 3 Volt fanden wir:

120 Mf., 8,6 Ohm.

Eisenchlorid.

Die Kapazität war so gross im Vergleich mit dem parallelen Widerstand, dass letzterer hauptsächlich die Lage des Minimums bestimmte. Der Kondensator verschärfte wohl das Minimum, aber eine Messung der Kapazität war nicht durchführbar. Nach kathodischer Polarisation erhielten wir ein scharfes Minimum ohne den Kondensator. Mit dem Kondensator war kein Minimum zu erhalten.

Chlorwasserstoffsäure.

Eine Elektrode, die der Luft ausgesetzt gewesen war, ergab:

240 Mf., 4 Ohm,

20 Minuten später:

etwa 200 Mf., 2 Ohm.

Die Kapazität wurde bald so gross im Vergleich zu dem parallelen Widerstand, dass kein sicherer Wert erhalten werden konnte. Das Minimum war stets besser mit dem Kondensator als ohne ihn.

Schwefelsäure.

In konzentrierter H_2SO_4 war ein scharfes Minimum nicht zu erhalten. Annähernde Messung ergab:

12 Mf., 24 Ohm.

In verdünnter H_2SO_4 fanden wir gleich nach Ueberführung aus der konzentrierten HNO_3:

136 Mf., 3 Ohm,

5 Minuten später:

186 Mf., 2 Ohm,

30 Minuten später:

mehr als 400 Mf.

Der parallele Widerstand war zu klein zur Messung.

Eine Elektrode, die mit Luft in Berührung gewesen war, hatte in verdünnter H_2SO_4:

120 Mf., 2 Ohm;

1 Minute nach Oxydation in der Bunsenflamme:

108 Mf., 2 Ohm,

und nach 30 Minuten langem Stehen:

etwa 200 Mf., Widerstand unsicher.

Natriumsulfat.

Der Eisendraht wurde in konzentrierter HNO_3 passiv gemacht, in die Na_2SO_4-Lösung gebracht und ergab:

60 Mf.,

nach 15 Minuten:

110 bis 114 Mf.

Nachdem er einige Zeit in verdünnter HNO_3 gestanden hatte und dann in die Na_2SO_4-Lösung gebracht wurde, war die Kapazität zuerst sehr gross, nahm aber zu schnell ab, um eine Messung zuzulassen. Schliesslich nahm sie einen nahezu konstanten Wert an von:

113 Mf. und 4,7 Ohm.

Nach Oxydation in der Bunsenflamme:

13 Mf. und 75 Ohm.

Wenn die Elektroden direkt aus der Luft in die Lösung gebracht wurden, war die Kapazität relativ klein und nahm bald einen konstanten Wert an von:

110 Mf. und 9 Ohm.

Kaliumnitrat.

Nachdem die Elektroden in konzentrierter HNO_3 passiv gemacht waren, ergaben die Messungen in verdünnter KNO_3-Lösung:

62 Mf.,

nach 5 Minuten:

156 Mf. und 2 Ohm,

5 Minuten nach der Ueberführung aus der verdünnten Säure in die KNO_3-Lösung:

150 Mf. und 3,5 Ohm.

Diese Werte blieben 45 Minuten konstant, so lange, wie wir beobachtet haben.

Aus der Luft genommen und nach einer Minute in der obigen Lösung gemessen:

etwa 6 Mf.

nach 5 Minuten:

14,4 Mf.,

nach 4 Stunden:

118 Mf. und 12,5 Ohm.

Nach Oxydation in der Bunsenflamme gab die erste Messung:

3 Mf.,

die zweite:

25 Mf. und 14 Ohm.

Nach zweistündiger Polarisation mit 0,5 Volt:

76 Mf. und 11,00 Ohm.

Nach gleicher, 24 Stunden dauernder Polarisation:

61,6 Mf. und 15,0 Ohm.

Nach lange fortgesetzter Polarisation nahm also die Kapazität denselben Wert an, wie in konzentrierter HNO_3.

Natriumhydroxyd.

Mit Elektroden, die an der Luft gestanden hatten, war das Minimum so schlecht, dass keine Messungen gemacht wurden. Nach anodischer Polarisation mit 1,5 Volt während 5 Minuten erhielten wir:

43,6 Mf. und 4,7 Ohm.

Die Polarisation wurde 2 Stunden fortgesetzt, aber Kapazität und Widerstand blieben konstant. Kathodische Polarisation machte die Kapazität zu gross, um genaue Messungen zuzulassen, sie war aber nicht gross genug, um Widerstandsmessungen ohne Kondensator zu machen. Nach Oxydation in der Bunsenflamme fanden wir:

3 bis 4 Mf. und 30 Ohm.

Diskussion der Resultate.

Die Messungen zeigen, dass die Polarisation von Eisenelektroden im allgemeinen durch einen Kondensator kompensiert werden können mit einem parallel geschalteten Widerstand. Nur vier Ausnahmen hiervon wurden gefunden: in verdünnter HNO_3 und nach kathodischer Polarisation, auch in $FeSO_4$ und $FeCl_3$ verhält sich Eisen wie eine nicht polarisierbare Elektrode; bei grösseren Elektroden in konzentrierter HNO_3 war ein paralleler Widerstand nicht nötig.

Dagegen war der parallele Widerstand nötig bei kleineren Elektroden in konzentrierterem HNO_3, und zwar war der nötige Widerstand pro Quadratcentimeter um so kleiner, je kleiner die Elektroden waren. Wir schliessen daraus, dass bei grossen Elektroden das Versagen der Methode zur Kenntlichmachung der parallelen Leitung dadurch verursacht ist, dass die Leitung so minimal ist, dass sie keinen merkbaren Effekt auf den Telephonstrom auszuüben vermag. Da der dem Kondensator parallele Widerstand nur interpretiert werden kann als eine Folge eines schlecht leitenden Ueberzuges, so glauben wir, dass unsere Resultate eine sehr erhebliche Stütze für die Oxydhauttheorie sind.

Wohl das überraschendste der Resultate ist, dass in neutraler und saurer Lösung, wo Eisen

aktiv ist, eine Kapazität von derselben Grössenordnung gefunden wurde, wie in konzentrierter HNO_3. In letzterer beträgt die Kapazität etwa 60 Mf., während in Na_2SO_4, nach Behandlung mit verdünnter HNO_3, auch nachdem das Fe in konzentrierter HNO_3 passiv gemacht ist, die Kapazität bald auf 110 Mf. gelangte. In verdünnter H_2SO_4, bald nachdem das Fe aus der Luft hineingelangte, betrug die Kapazität nur 160, während Gasblasen an dem Eisen entwickelt wurden. Der Unterschied zwischen aktivem und passivem Eisen zeigt sich nicht so sehr durch die Grösse der Kapazität, als durch diejenige des parallel zu schaltenden Widerstandes. Es scheint, dass Eisen in den meisten Lösungen mit einer Oxydhaut überzogen ist, in Bezug auf die Dicke mit derjenigen vergleichbar, die sich in konzentrierter HNO_3 bildet; aber in letzterem Elektrolyten ist der Widerstand viel grösser.

Unsere Resultate sind grösstenteils eine Bestätigung der Passivitätstheorie von Haber und Goldschmidt[1]) deren Veröffentlichung uns erst zu Gesicht kam, nachdem unsere meisten Messungen fertig waren. Haber und Goldschmidt zeigten, dass die Annahme einer Oxydhaut, nicht homogen, sondern voll von Poren, und das Vorhandensein einer solchen Haut in Lösungen, in denen Eisen nur teilweise passiv ist, die meisten Gegengründe gegen die Oxydhauttheorie als nicht stichhaltig erledigt. Die Poren erklären leicht die Parallelschaltung, die wir gefunden haben. Die Annahme einer metallischen Leitfähigkeit der Haut ist nicht nötig in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Finkelstein; wir haben gezeigt, dass seine Messungen nichts gegen eine Haut von hohem Widerstand beweisen. Die stärkere Leitung, die wir bei grösseren Stromdichten gefunden haben, ist wohl auf Vergrösserung der Poren zurückzuführen; gleichwohl würde die Bildung von feinen Gängen, bestehend aus einer höheren Oxydationsstufe von metallischer Leitfähigkeit, die Erscheinungen ebenfalls erklären.

Offenbar sind das schlagendste Argument gegen die Oxydhauttheorie die Beobachtungen von Müller und Königsberger[2]), die keinen Unterschied in der Reflexion von aktivem und passivem Eisen fanden. Unsere Resultate stimmen mit der Ansicht von Haber und Goldschmidt überein, dass Müller und Königsberger stets die Reflexion einer Oxydhaut gemessen haben und deshalb natürlich stets dieselben Werte fanden.

1) Z. f. Elektroch. **12**, 49 (1906).
2) Physik. Zeitschr. **5**, 413, 797 (1904); **6**, 847 (1905).

Finkelstein sieht in der Tatsache, dass die Kapazität von Fe in konzentrierter HNO_3 nahe gleich derjenigen von blankem Platin ist, nachdem es in der Flamme erhitzt war, ein Argument gegen die Hauttheorie und für die Anschauung, dass die Kapazität durch Konzentrationsänderungen verursacht ist, ebenso wie nach der heutigen Anschauung bei Au und Pt. Wir halten das nicht für wahrscheinlich wegen der noch grösseren Kapazitäten, die, wie wir gefunden haben, mit einer Stromleitung parallel geschaltet sind, und wegen der von Scott gefundenen Tatsache, dass die Kapazität von Gold (10,3 Mf. pro Quadratcentimeter) gleich ist derjenigen von Aluminium (10,6 Mf. pro Quadratcentimeter), bei dem sicher eine Oxydhaut vorhanden ist; deshalb dürften auch Gold und Platin mit einer Oxydhaut überzogen sein, die bei der Erzeugung der Kapazität zum mindesten eine Hauptrolle spielen dürfte. Die grossen Unregelmässigkeiten, die man bei der Kapazität des Pt gefunden hat, solange das Pt nicht ausgeglüht ist, scheint darauf hinzuweisen, dass durch das Ausglühen eine sehr gleichmässige Haut erzeugt wird, die beim Stehen in Luft und in Lösung allmählich geändert wird.

Die Kapazität von platiniertem Pt ist grösser, aber es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Kapazität auch durch solch eine Oxydhaut verursacht ist. Mit dieser Annahme lassen sich manche Erscheinungen erklären, für die die bisher meist angenommene Theorie nicht ausreicht, nach der die Kapazität durch die Konzentrationsänderungen der in den Elektroden okkludierten Gase zu erklären ist. Einige dieser Tatsachen seien erwähnt, die eingehendere Diskussion der Frage geht über den Rahmen der hier beabsichtigten Mitteilung hinaus. Scott fand keine Aenderung in der Kapazität des platinierten Platins, wenn er den Druck änderte, wiewohl er bis über 800 Atm. ging. Ferner ist in mehreren neueren Untersuchungen nach verschiedenen Methoden nachgewiesen, dass das mit O_2 gesättigte platinierte Pt nicht den richtigen Potentialwert für die Sauerstoffelektrode gibt[1]). Gordon (l. c.) wie auch Wien[2]) fanden ein gleiches Wachsen des Widerstandes einer elektrolytischen Zelle, die einer Wechselstrompolarisation unterworfen wurde, ob diese Kapazität durch eine Kapazität oder eine Selbstinduktion kompensiert wurde.

Central University, Danville, Kentucky, Juli 1906.

(Eingegangen: 9. September.)

1) Siehe Lewis, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 158 (1906).
2) Wied. Ann. **58**, 37 (1896).

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN.

78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart vom 16. bis 22. September 1906.

Bericht von *H. Grossmann.*

Die diesjährige Jahresversammlung der Deutschen Naturforscher und Aerzte fand vom 16. bis 22. September in Stuttgart statt. Auch die offiziellen Kreise, darunter der König von Württemberg und der Kultusminister dieses Staates nahmen an der Eröffnungssitzung teil, welche im grossen Saal der Liederhalle stattfand und in welcher der wichtigste Beratungsgegenstand dieser Tagung, die Frage der Reform des **mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts**, zur Erörterung gelangte. Professor Gutzmer-Halle erstattete das Referat über die Tätigkeit der Unterrichtskommission seit der letzten Jahresversammlung zu Meran. Bekanntlich sind in Meran eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, mit denen sich viele wissenschaftliche Spezialkongresse, darunter auch die Deutsche Bunsen-Gesellschaft auf der diesjährigen Dresdener Tagung, in meist zustimmender Weise beschäftigt haben. Im allgemeinen herrscht ja bei den Vertretern der mathematisch-naturwissenschaftlichen Disziplinen in den Hauptpunkten vollkommene Uebereinstimmung. Der Vortrag von Gutzmer fasste noch einmal alle Einzelfragen prägnant zusammen. Die Kommission hat sich im verflossenen Jahre vor allem mit der Organisation des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts an den sogen. Reformanstalten, den sechsklassigen Realschulen und an den höheren Mädchenschulen beschäftigt und darüber selbständige Berichte ausgearbeitet. Was die Reformschulen anbetrifft, so trifft man neuerdings auf eine sehr beträchtliche Verstärkung des Sprachunterrichts unter Zurückdrängung der naturwissenschaftlichen Bildungsmittel, so dass der Kommissionsbericht dieser Erscheinung gegenüber am Schlusse ihres Sonderberichts in folgender Weise Stellung nimmt: „Die Kommission begrüsst die fortwährende Zunahme der Reformschulen als eine auch von ihrem Standpunkte aus erfreuliche Erscheinung, doch bedauert sie, dass durch die geschichtliche Entwicklung des höheren Schulwesens die praktische Durchführung der Schulreform in eine zu einseitig den sprachlichen Unterricht begünstigende Bahn geführt worden ist; sie findet, dass der Bildungswert der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fächer dabei nicht in ausreichendem Maasse zur Geltung kommt und hält den Reformschulen in ihrer gegenwärtigen Gestalt gegenüber die in ihrem Meraner Bericht aufgestellten Lehrpläne aufrecht." Für die sechsklassigen Realschulen, welche mit der Obersekunda abschliessen, wird eine Vermehrung des naturwissenschaftlichen Unterrichts gefordert, besonders für die Chemie je zwei Stunden für die beiden letzten und für die Physik für die letzten drei Jahre, um auch den Schülern dieser Anstalten einen angemessenen Ueberblick geben zu können. Die Erweiterung naturwissenschaftlicher Kenntnisse an den Lehrerseminaren und den Fachschulen sind ebenfalls als wünschenswert erklärt worden, wenn man auch davon abgesehen hat, direkte Vorschläge für die einzelnen Lehrpläne bei der zu grossen Verschiedenheit der hier in Betracht kommenden Anstalten zu machen. Für die höheren Mädchenschulen wird ein etwa der Bildung der Realschüler entsprechender Unterricht gefordert. Da als letztes und höchstes Ziel jeder Jugendbildung „die Erziehung zum nationalen Staatsbürger" zu betrachten ist, so darf beim Unterricht nicht die Anhäufung eines möglichst grossen Schatzes von totem Wissen als Selbstzweck betrachtet werden, sondern es ist das Hauptaugenmerk auf die Stärkung der Arbeitskraft zu richten. Beachtenswerte Vorschläge zur Lösung dieser und anderer allgemeiner Fragen der Schulhygiene, wobei die Frage der Ueberbürdung der Schüler und der sexuellen Aufklärung behandelt würde, schlossen sich dem Bericht über die Reform des Unterrichts an. Von grosser Bedeutung für die Durchführung der neuen Vorschläge ist natürlich die Lehrerausbildung, die an den Universitäten erfolgt. Ein zuverlässiges Bild der wirklichen Lage des naturwissenschaftlichen Unterrichts im Lande zu erlangen, ist heute noch schwierig. Deshalb hat sich die Kommission veranlasst gesehen, mit Genehmigung der preussischen Unterrichtsverwaltung an sämtliche höheren Schulen Preussens Fragebogen zu versenden, in denen über die vorhandenen und wünschenswerten Einrichtungen für den Unterricht in der Physik, Chemie und Biologie Aufschluss erbeten wird. Der Vortragende schloss unter allseitiger Zustimmung der Versammlung mit einem lebhaften Appell an die Regierungen, die Durchführung der geplanten Reformversuche zu begünstigen. Die Reform des naturwissenschaftlich-mathematischen Unterrichts würde sich sicherlich als ein wirksamer Hebel zur Befreiung der Geister von den Banden unbegründeter Vorurteile zur Erweiterung des geistigen Horizonts und zur Steigerung der geistigen Leistungsfähigkeit des deutschen Volkes erweisen.

Der Vortrag von Professor Lipps über **Naturwissenschaft und Weltanschauung** lässt sich in einem kurzen Referat kaum wiedergeben; es sei nur erwähnt, dass nach der Ansicht des Vortragenden sowohl die auf der Casseler Tagung vertretenen Ideen von Ladenburg wie der Energetismus von Ostwald und die Ansichten von Mach keine genügende Lösung der hier in Betracht kommenden Fragen geben. Der Vortrag ist übrigens bei Karl Winter in Heidelberg erschienen.

In der zweiten allgemeinen Sitzung sprach Professor Bälz-Stuttgart über die **Besessenheit** und verwandte Zustände auf Grund eigener Beobachtung.

Den zweiten Vortrag hielt Professor Lehmann-Karlsruhe über **flüssige und scheinbar lebende Kristalle.** Der verdiente Entdecker der kristallinischen Flüssigkeiten hat diese Erscheinungen zum erstenmal vor 30 Jahren am Jodsilber beobachtet, dessen oberhalb 146° beständiger Modifikation bis dahin allgemein für eine zähe Flüssigkeit gehalten wurde, während sie in Wirklichkeit aus äusserst weichen Kristallen besteht, die ohne die geringste Aenderung ihrer Eigenschaften wie eine Flüssigkeit fliessen können. Der Vortragende gab eine Uebersicht über die seither beobachteten Erscheinungen auf diesem Gebiet und führte zugleich eine Reihe prachtvoller Lichtbilder dieser Kristalle vor. Als neu erschien dem Referenten die eine Tatsache, dass sich auch Mischkristalle von zwei chemisch verschiedenen flüssigen Kristallen bilden können, welche durch Zusammenfliessen von zwei Kristallindividuen entstehen können. Die neuen, kürzlich von Professor Vorländer beobachteten Erscheinungen am Paraoxyzimmtsäureäthylester beschrieb der Vortragende ebenfalls (vergl. das folgende Referat über diesen Vortrag in der kombinierten Sitzung der Sektion Physik und Chemie, sowie den Vortrag von O. Lehmann: „Ueber die Gestaltungskraft fliessender Kristalle" in den Sitzungen der Sektion Physik). Die Erscheinungen der scheinbar lebenden Kristalle, die in der Ausstellung chemischer und medizinischer Präparate, welche mit der Tagung verbunden war, durch Professor Vorländer-Halle und Dr. Siedentopf-Jena einem grösseren Publikum vorgeführt wurden und allgemeines Interesse erweckten, haben neue Analogieen

zwischen Kristallen und Lebewesen geschaffen, deren Deutung von den Anhängern der monistischen und dualistischen Systeme verschieden gegeben wird, während der Physiker von der Untersuchung dieser Substanzen weitere Aufklärung über die Wirkung der Molekularkräfte und die Molekularkonstitution der Stoffe erhofft.

Den dritten Vortrag hielt Professor Penck-Berlin über **Südafrika und die Zambesifälle.**

II.

Einzelsitzungen der Sektion IV (Chemie, einschliesslich Elektrochemie).

Professor E. von Meyer-Dresden: **Ueber die Umwandlung von dimolekularen Nitriten in cyklische Verbindungen.**

Der Vortragende zeigte an verschiedenen Beispielen den leichten Uebergang des Diacetonitrils in fünf- und sechsgliedrige Verbindungen (Derivate des Isoxazols, Pyrazolons, Triazols, des Dihydropyridins und Pyridins). Insbesondere erscheint der Weg von den Dinitrilen zu Dicyan- und Monocyanderivaten des Pyridins wichtig, da solche bisher noch nicht dargestellt sind und auch nur sehr schwierig zu gewinnen sein werden.

Professor A. Werner-Zürich: **Neue Fälle von Raumisomerie bei anorganischen Verbindungen.**

Isomerie in komplexen Radikalen, welche keine Säurereste enthielten, waren bisher nicht bekannt. Dem Vortragenden ist es gelungen, zwei derartige Fälle aufzufinden, nämlich zwei Reihen der Diäthylendiamindiamminkobaltisalze und Diaquodiäthylendiaminsalze:

$$\left(Co\,{}^{(NH_3)_2}_{(en)_2}\right)X_3 \quad \text{u.} \quad \left(Co\,{}^{(H_2O)_2}_{en_2}\right)X_3.$$

Die eine Reihe der ersten Salzreihe entsteht durch die Oxydation der Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze mit Chlor oder Salpetersäure:

$$\left(Co\,{}^{(NCS)_2}_{en_2}\right)X \longrightarrow \left(Co\,{}^{(NH_3)_2}_{en_2}\right)X_3.$$

Die Salze der isomeren Reihe entstehen neben den der ersten bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dinitratodiäthylendiaminnitrat:

$$\left(Co\,{}^{(NO_3)_2}_{en_2}\right)NO_3 + 2\,NH_3 = \left(Co\,{}^{(NH_3)_2}_{en_2}\right)(NO_3)_3.$$

Während die Salze beider Reihen äusserlich sehr ähnlich sind, unterscheiden sie sich durch die Löslichkeit erheblich. Die nach der ersten Methode gewonnenen Verbindungen sind relativ schwer löslich, die isomeren Verbindungen erheblich leichter löslich. Die Doppelverbindungen der ersten Reihe mit Kobaltochlorid sind intensiv rotbraun gefärbt und wasserhaltig, die der leicht löslichen Reihe sind grün und wasserfrei. Die schwer löslichen Salze gehören zur Cis-, die leichter löslichen zur Transreihe. Es kommt ihnen demnach folgende Konfigurationsformel zu:

NH_3, HN_3, en, en — X_3

schwer lösliche Reihe

Kantensubstitution.

NH_3, en, en, NH_3 — X_3

leicht lösliche Reihe

Axiale Substitution.

Von den Aquosalzen bilden sich die Verbindungen der Cisreihe durch die Einwirkung von heissem Wasser auf Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat:

$$\left(Co\,{}^{(NO_3)_2}_{en_2}\right)NO_3 + 2\,H_2O = \left(Co\,{}^{(H_2O)_2}_{en_2}\right)(NO_3)_3.$$

Aus der konzentrierten Lösung fällt auf Zusatz von Pyridin und Bromkalium ein basisches Bromid von der wahrscheinlichen Konstitution:

$$\left(Co\,\begin{matrix}HO\\H_2O\\en_2\end{matrix}\right)Br_2 + 1\,H_2O$$

aus, welches durch konzentrierte Säuren in ein normales Salz übergeführt werden kann. Die Salze dieser Reihe lösen sich in Wasser sehr leicht mit blutroter Farbe.

Zur Darstellung der Verbindungen der isomeren Transreihe erhitzt man das grüne Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid mit etwas Natronlauge und versetzt dann vorsichtig mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, worauf die Lösung sehr bald zu einem braunroten Kristallbrei des basischen Bromids $\left(Co\,\begin{matrix}HO\\H_2O\\en_2\end{matrix}\right)Br_2$ erstarrt, aus welchem man mit konzentrierten Säuren die normalen Salze erhalten kann. Die Salze der Transreihe sind in Wasser viel weniger löslich und braunrot gefärbt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze beider Reihen entstehen sehr labile, äusserlich vollkommen identische rote Zwischenprodukte, welche als Dinitritoverbindungen $\left(Co\,{}^{(ONO)_2}_{en_2}\right)X$ aufzufassen sind, welche doch sehr leicht in die wahren Nitritoverbindungen, die Flavo-, bezw. Croceosalze $\left(Co\,{}^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X$ unter Umlagerung übergehen. Interessant sind diese Aquosalze durch basische Salze, z. B. das Dithionat, Bromid und andere, in denen die Hydroxylgruppe in direkter Verbindung mit dem Metallatom steht, wobei dann Salzbildung mit Säure durch Addition vor sich geht, entsprechend einer Oxoniumsalzbildung:

W. Müller-Mühlhausen: **Ueber die Systematik der Passivitätserscheinungen.**

Der Vortragende sprach sich gegen die Theorie von Sackur über die Passivierbarkeit der Metalle aus, die mit den tatsächlichen Verhältnissen nicht übereinstimmend sei, und zieht die Elektronentheorie zu einer eigenen Systematik hinzu, welche mit den Tatsachen besser übereinstimmen soll. Der Vortragende nimmt in seiner Theorie die Verschiebung des Gleichgewichts Ion-Elektron in Metall an und macht die weitere Annahme, dass ein Metall im normalen Zustand diejenige Ionengattung enthalte, welche in Lösung am stabilsten ist. Um ein Ion in Lösung zu bringen, bedarf es einer bestimmten Polarisationsspannung. Falls diese nicht erreicht wird, ist die Elektrode unangreifbar. So geht z. B. das Chrom gewöhnlich als Chromsäure in Lösung, ist jedoch in einer Lösung von Jodkalium nach Hittorf unangreifbar. Die vom Vortragenden aufgestellte Reihe fällt ungefähr mit der Voltaschen Spannungsreihe zusammen. Man erhält so das Schema: *Mg, Al, Zn, Fe, H, Cr, Ni, Pt.*

Aktiver Zustand: stabil $\longrightarrow$ labil.
Passiver Zustand: labil $\longrightarrow$ stabil.

Vom Magnesium zum Platin wächst die Passivierungsmöglichkeit. Chrom verhält sich in sonst aktivierend wirkenden Elektrolyten schon passiv. Am Ende der Reihe steht Platin, bei dem schon viele aktivierende Momente zusammenkommen müssen, um es in Lösung zu bringen.

In der Diskussion sprach Ruer-Göttingen und machte einigen Punkten gegenüber gewisse Bedenken geltend.

Professor L. Wöhler-Karlsruhe: **Ueber feste Lösungen bei der Dissociation von Metalloxyden**[1]).

Professor L. Wöhler-Karlsruhe: **Beitrag zur Kenntnis des Kontaktprozesses.**

Um den Charakter des wahrscheinlichen Zwischenoxydes beim Kontaktprozess festzustellen, wurde die Wirkung des Palladiums auf ein Kontaktgemisch untersucht bei 800°, bei welcher Temperatur der Sauerstoffdruck des Oxyduls viel höher ist als der Sauerstoffpartialdruck im angewandten Kontaktgemisch, so dass die Bildung von PdO ausgeschlossen war. Da trotzdem sehr deutliche Wirkung wahrgenommen wurde, so konnte auch hier Lösung vorliegen, durch welche die Tension wesentlich erniedrigt wird, wie sie beim Platin ganz besonders deutlich konstatiert war. Es wurde daher die Wirkung gleicher Mengen Platin als Metall, Oxydul und Dioxyd unter gleichen Umständen auf das Gasgemisch geprüft und gefunden, dass die Oxyde weit schwächer wirkten als Metall, ihre Wirkung aber in dem Maasse sich verstärkte, als Reduktion zum besser wirkenden Metall eintrat. Dasselbe zeigte sich im Vergleich von Pd-Metall und Pd-Oxydul. Ein weiterer Vergleich der katalytischen Wirksamkeit gleicher Mengen metallischer Pt, Pd und Ir unter völlig gleichen Bedingungen auf dasselbe Kontaktgemisch bei verschiedenen Temperaturen zeigte, dass nicht einmal ein Zusammenhang besteht in der Reihenfolge der besten Oxydierbarkeit dieser Metalle (Pt, Pd, Ir) und des Maximums ihrer katalytischen Wirksamkeit (Pt, Ir, Pd), gemessen als Prozente erreichbaren Gleichgewichts. Danach ist ein gewöhnliches exothermes Oxyd dieser Metalle als Zwischenoxyd beim Kontaktprozess ausgeschlossen, so dass die Annahme eines Platinperoxyds (nach Engler und Wöhler) wie bei der H_2O_2-Katalyse in den Vordergrund rückt.

II. Sitzung.

Wieland-München: **Ueber eine Reaktion, die gewisse Hydroxylamine beim Zusammentreffen mit Hydroxylionen erleidet.**

Es werden dabei unbeständige Azokörper gebildet, die leicht wieder an der Stickstoffdoppelbildung zerfallen.

$$2R-N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}N=N\\ R \qquad R\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}NO\\R\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\R\end{matrix}$$

So wurden die ersten Vertreter einer neuen Körperklasse, die Nitrosolsäuren z. B., aus Dioxyguanidindiamidomethylnitrosolsäure $\begin{matrix}NO\\ C=NOH\\ NH_2\end{matrix}$ und die Benznitrosolsäure $\begin{matrix}NO\\ C_6H_5-C=NOH.\end{matrix}$ Die Reaktionen dieser Verbindungen wurden studiert, und schliesslich wurde noch die Konstitution der von Viktor Meyer durch Reduktion von Nitrosolsäuren gewonnenen Azaurolsäure besprochen.

An der Diskussion beteiligte sich Professor Hantzsch.

Franz Sachs-Berlin: **Ueber neue Anwendungen des Natriumbromids in der organischen Chemie.**

Primäre Amine der Naphtalinreihe lassen sich mittels geschmolzenen Natriumamids nach drei Methoden darstellen: 1. durch Austausch des Sulfosäurerestes, 2. durch Substitution durch Wasserstoff in Naphtolen und Naphtylaminen, 3. durch Substitution von Wasserstoff in Naphtalin selbst, bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen. Die Einwirkung des Natriumamids ist ganz analog der des Aetznatrons. Die Amidschmelze, mit welcher man bequem die Amidogruppen einführen kann, ist der Alkalischmelze jedoch an Intensität überlegen, was z. B. in der Herabsetzung der Reaktionstemperatur zu Tage tritt (vergl. die ausführliche Wiedergabe dieser Arbeit im Ferienheft der Berichte, S. 3006 bis 3028).

H. Decker: **Ueber Oxoniumsynthesen.**

Für die seit einigen Jahren bekannt gewordenen cyklischen tertiären Oxoniumsalze der Xantyliumreihe sind wenige Synthesen bekannt. Der am meisten befolgte Weg ist die Oxydation der Dihydroderivate, d. h. Xanthene in stark saurer Lösung.

Decker und Bünzly fanden, dass durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Xanthene allgemein substituierte Xanthyliumsalze entstehen.

Durch diese Synthese von allgemeiner Anwendbarkeit lassen sich nicht nur die verschieden substituierten (z. B. durch Methoxyl) Xanthyliumverbindungen darstellen, sondern auch andere cyklische Ketone in Oxoniumsalze überführen. So fand Decker in Gemeinschaft mit von Fellenberg, dass das Cumarin auf diesem Wege gelb gefärbte Salze liefert, die Benzopyryliumsalze genannt wurden.

[Strukturformel: H, H, IV, R, O, RC]

Diese Salze sind die Sauerstoffisologen der Chinoliniumsalze und sind denselben in jeder Beziehung sehr ähnlich. Den Benzopyryliumrest kann man vom Chinoliniumrest durch Ersatz von NH durch O schematisch ableiten.

Decker und von Fellenberg fanden bald eine bequemere Oxoniumsynthese von allgemeiner Anwendbarkeit, durch die sowohl die einfachen Benzopyrylium, als auch die in Stellung 2 und in dem Benzolkern substituierten Homologen leicht gewonnen werden können.

Der Ortho-Oxycumaraldehyd gibt mit Salzsäure glatt Benzopyryliumchlorid:

[Strukturformel: C, CH, COH, OH → H, H, IV, H, O, Cl]

Die leicht zugänglichen, von diesem Aldehyd durch Ersatz des Aldehydwasserstoffs sich ableitenden Aryl- und Alkylketone gehen ebenso glatt in die 2-substituierten Benzolpyryliumsalze über. Das aus Cumarin und Phenylmagnesiumbromid entstehende 2-Phenyl-Benzopyryliumsalz kann in so grossen Mengen aus dem Einwirkungsprodukt von Salicylaldehyd auf Acetophenon dargestellt werden. Zum Schlusse sei bemerkt, dass eine Menge von Anzeichen vorhanden ist, dass die Oxoniumkörper eine weitverbreitete Körperklasse sind, die sich nach verschiedenen Synthesen gewinnen lassen und dass manche längst bekannte Schwefelsäurereaktion auf Bildung von farbigen Oxoniumsalzen zurückgeführt werden wird.

Die Bildung oder Synthese eines Oxoniumsalzes muss beinahe immer in stark saurer Lösung stattfinden, aus welcher der gesuchte Oxoniumkörper in Form eines Doppelsalzes ausgefällt werden muss. Am besten eignet sich dazu das Eisenchlorid, das Doppelsalze von angenehmen Eigenschaften liefert. Dasselbe hat dieser Körperklasse gegenüber dieselbe Rolle gespielt, wie z. B. das Phenylhydrazin in der Zuckergruppe, indem es gelingt, die Oxoniumdoppelsalze mit seiner Hilfe aus den Lösungen, die verschiedenes andere enthalten, herauszufischen. Als Beispiele mögen die beiden Syn-

1) Dieser Vortrag erscheint demnächst in extenso in dieser Zeitschrift.

thesen der sogen. Coeroxoniumsalze dienen, die neulich von Decker und Mitarbeitern ausgeführt worden sind.

III. Sitzung.

Professor R. Willstätter-Zürich: **Ueber Anilinschwarz.**

Der Vortragende ging bei der Synthese dieses wichtigen Farbstoffes von Phenylchinondiimin, welches durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine ätherische Lösung des Aminodiphenylamins gewonnen wurde, aus. Hierbei entsteht als Nebenprodukt das schon von Caro erhaltene Phenylchinonmonimin, ein gelbes Oxydationsprodukt des Anilins. Aus dem salzsauren Salz des Diimins entsteht durch Polymerisation ein emeraldinartiger grüner Farbstoff, der auch durch Oxydation von Amidodiphenylamin erhalten werden kann. Da Chinonimine bei der Polymerisation entweder Azofarbstoffe oder Additionsprodukte vom Typus der Anilidochinone liefern, so kommen für die entstandenen Verbindungen die beiden Formeln a) oder b) in Betracht.

a) $NH = \langle\ \ \rangle = N \cdot C_6H_5$
$\qquad\quad |$
$\qquad NH - \langle\ \ \rangle - NH \cdot C_6H_5.$

b) $NH = \langle\ \ \rangle = N \cdot C_6H_5$
$\qquad\quad |$
$\qquad NH - C_6H_4NH \cdot C_6H_5.$

Durch Oxydation mit PbO_2 entsteht ein stärker basisches rotes Amin von der Formel

$$NH = C_6H_3 = NC_6H_5$$
$$|$$
$$N = C_6H_4 = C_6H_5,$$

welches beim Erhitzen mit Wasser sich sofort zum Anilinschwarz polymerisiert. Das synthetische Anilinschwarz zeigt geringe Unterschiede, je nach der Bildung, ebenso wie das durch Oxydation gewonnene Produkt. Nach dieser Untersuchung sind die für das Anilinschwarz von Nietzki aufgestellten Formeln $(C_6H_5N)_3$ und $(C_6H_5N)_5$ durch $(C_6H_4N_{1/2})x$, wobei x mit grosser Wahrscheinlichkeit = 8 ist, zu ersetzen.

Willstätter: **Ueber die Kenntnis des Chlorophylls.** Nach den älteren Anschauungen gehört das Chlorophyll zu den Lecithinen; diese Anschauung ist jedoch nicht richtig, da Chlorophyll weder Glycerin noch Cholin und namentlich keine Spur Phosphor enthält. Der Vortragende untersuchte systematisch die Einwirkung von Basen und Säuren auf reines Chlorophyll. Während frühere Versuche mit Mineralsäuren keine reinen Individuen lieferten, erhielt Willstätter mit Oxalsäure ein reines Umwandlungsprodukt; das von ihm als Phäophysin bezeichnete Einwirkungsprodukt ist ein aschefreies Wachs von neutralen Eigenschaften, das durch Alkalien leicht unter Abspaltung eines stickstofffreien primären Alkohols, Physol, verseift wird. Ferner erhält man noch andere stickstofffreie Spaltungsprodukte, Physochlorine und Physorhodine, deren verschiedene basische Wirkung eine Trennung ermöglicht. Behandelt man Chlorophyll mit Alkalien, so tritt leicht Verseifung des Physolrestes ein. Es entstehen verschiedene Chlorophylline, die sich durch die Löslichkeit ihrer Salze unterscheiden. Diese Produkte sind aber nicht aschefrei, sondern komplexe Verbindungen des Magnesiums, welche 2,1 bis 3,6 % MgO enthalten. Diese Verbindungen sind gegen Alkali vollkommen beständig und gut kristallisierbar. Der ständige Gehalt des Chlorophylls am Magnesium legt den Gedanken nahe, dass das Leben der grünen Pflanze an das komplex gebundene Magnesium als Ueberträger der Kohlensäure gebunden ist, wie analog das Leben der Tiere für die Oxydation der organischen Stoffe einen Ueberträger des Sauerstoffs braucht, nämlich das Eisen.

Der Vortrag erregte das lebhafteste Interesse der Sektion und dürfte als der erste Schritt zur Ermittlung der Konstitution des Chlorophylls mit Freude begrüsst werden.

Professor R. Scholl-Karlsruhe: **Ueber Flavanthren und Synthesen hochmolekularer Ringsysteme.**

Der von R. Bohn beim Verschmelzen von β-Amidoanthrachinon mit Aetzkali entdeckte gelbe Farbstoff Flavanthren ist durch den bei seiner Reduktion eintretenden Farbenumschlag bemerkenswert, indem er mit alkalischem Hydrosulfit eine tiefblaue Küpe gibt von grosser Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Die damit erzeugten blauen Färbungen gehen an der Luft in wenigen Minuten in Gelb über.

Flavanthren hat nach den Untersuchungen des Vortragenden die Zusammensetzung $C_{28}H_{12}O_2N_2$ und die Konstitution entsprechend Formel I:

Dies wurde auf synthetischem Wege einwandfrei bewiesen. Verf. ging aus vom 1-Amido-2-Methylanthrachinon. Dieses konnte nach bekannten Methoden in 2,2'-Dimethyldianthrachinonyl (III) und dieses durch Ersetzung der Methyle durch die Gruppen $COOH$, $COCl$, $CONH_2$, NH_2 in 2,2'-Diamidodianthrachinonyl (IV) verwandelt werden.

Letzteres spaltet freiwillig 2 Mol. Wasser ab und liefert Flavanthren.

Macht man die begründete Annahme, dass bei der Reduktion des Flavanthrens zu der blauen Küpe der eine der beiden Chinonimidchromophore 2 Atome Wasserstoff aufnimmt unter Bildung der Formel II, dann ist der damit verbundene Farbenwechsel von Gelb in Blau ein neuer Beleg für den vom Vortragenden früher ausgesprochenen Satz: Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert werden, dass ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.

Aus dem Dimethyldianthrachinonyl (III) hat Verf. durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser das stickstofffreie Methinanalogon des Flavanthrens gewonnen, das er, weil es ein Anthranonderivat des Pyrens darstellt und wegen der feuerroten Farbe der damit erzeugten Färbungen als Paranthron bezeichnet (V). Es gibt mit alkalischem

V

CO CH HC CO

Hydrosulfit eine karmosinrote Küpe, deren Ausfärbungen an der Luft in feuriges Orangerot übergehen. Durch Reduktion des α-Dianthrachinonyls (VI) mit Kupferpulver in konzentrierter Schwefelsäure gelang ihm ferner die Darstellung eines Küpenfarbstoffs Helianthron (VII), der mit alkalischem Hydrosulfit eine smaragdgrüne Küpe liefert. Die daraus erzeugten Färbungen gehen an der Luft in Goldgelb über. Das Helianthron kann unter noch nicht näher bezeichneten Bedingungen in ein neues kompaktes Ringgebilde von der Formel (VIII) verwandelt werden.

VI: CO, CO, CO, CO — VII: CO, CO — VIII: CO, CO

Dr. Bechhold-Frankfurt a. M.: **Ueber fraktionierte Filtration von Kolloïden.**

Theoretische Ueberlegungen haben bereits zu der Ueberzeugung geführt, dass die kolloïdalen Lösungen keine echten Lösungen, sondern sehr fein verteilte Suspensionen seien, eine Theorie, die durch Siedentopf und Zsigmondys Ultramikroskop eine weitgehende Bestätigung fand. Ist man aber einmal zu dieser Erkenntnis gelangt, so lässt sich auch die Möglichkeit denken, Kolloïde durch Filtration von ihrem Lösungsmittel zu trennen, sofern man nur Filter von genügend engen Poren anwendet, ja, es lässt sich sogar denken, dass man Kolloïde von verschiedener Teilchengrösse voneinander trennt, indem man Filter von grösserer oder geringerer Porenweite anwendet, so wie man z. B. gröberes und feineres Mehl durch weitere und dichtere Siebe voneinander scheidet.

Die Schwierigkeit liegt naturgemäss in der Wahl eines geeigneten Filters. Vortragender benutzte Papierfilter, Gewebe, Drahtnetze, die er durch Gallerten verschiedener Konzentration gedichtet hatte. Die Imprägnation erfolgt in einem besonderen Apparat, in welchem zunächst die Luft aus der Stützsubstanz entfernt und die Gallerte dann unter Luftdruck eingepresst wird. Diese Filter werden feucht in einen Filtrationsapparat eingespannt, der ebenfalls von dem Vortragenden für diesen Zweck konstruiert ist. Die Filtration erfolgt durch mässigen Ueberdruck (je nach Filterdichte 0,2 bis 4 Atmosphären). Das Filter ist event. durch ein Drahtnetz gegen Reissen geschützt.

Vermittelst solcher Filter gelang es dem Vortragenden, anorganische Kolloïde, wie Arsensulfid, Eisenoxyd, vom Lösungsmittel zu trennen, Eiweiss und Hämoglobinlösungen einzudicken, während das Filtrat eiweissfrei war, Globulinlösungen durch Abfiltrieren des lösenden Chlornatriums auszufällen, die Albumosen des Witte-Peptons vermittelst verschieden dichter Filter in verschiedene Albumosenfraktionen zu zerlegen, Gemische von Lysargin (kolloïdales Silber) und Hämoglobin zu trennen. Die Methode kann auch dazu dienen, bakterienfreies Wasser zu erhalten.

Bisher wusste man noch nichts über die Beziehungen von Kristalloïden und Kolloïden, solange sie beide in Lösung waren; durch das Verfahren des Redners ist es möglich, festzustellen, ob eine Bindung innerhalb der Lösung vorliegt oder nicht. Durch Filtration von Mischungen von Serumalbumin und Methylenblau konnte Vortragender zeigen, dass in der Tat genuines Serumeiweiss Methylenblau bindet, dass die Bindung jedoch wahrscheinlich keine chemische, sondern in der Hauptsache nur eine Adsorption ist.

Besonders interessant ist das Verhalten von Fermenten und Toxinen u. s. w. Die Möglichkeit einer Filtration hängt bei diesen sehr von der Natur des Filtermaterials ab. Während sich die gewöhnlichen Eiweisskörper ziemlich indifferent gegen das Filtermaterial verhalten, haben jene eine ausgesprochene Neigung, sich mit bestimmten Filtermaterialien zu verbinden, sie anzufärben; der Redner bezeichnet deshalb die Fermente und Toxine als „ungefärbte Farbstoffe". Es lassen sich auch Filter herstellen, welche zur Filtration alkoholischer und anderer Lösungen geeignet sind. Vortragender betont, wie interessant es sei, dass Gallerten verschiedener Konzentration wie Siebe von verschiedener Maschenweite wirken und legt zum Schluss die Bedeutung des Verfahrens zur Lösung einiger chemischer Probleme dar (es sei nur auf die Bestimmung der Teilchengrösse von Kolloïden in Lösung hingewiesen) sowie seine Anwendbarkeit in der biologischen und medizinischen Chemie.

Professor Klages-Heidelberg: **Ueber die Reduktion partiell hydrierter Benzole.**

Reduziert man Styrole mit Natrium und Alkohol, so tritt infolge der Anwesenheit und Stellung eines Phenyl-, bezw. Arylrestes ein wesentlicher Unterschied auf. *d*-1-Styrole mit einem Phenylrest in α-Stellung sind reduzierbar, *d*-2-Starole mit dem Phenylrest in β-Stellung nicht. Auch partiell hydrierte Benzole, die stets reduzierbar sind, verlieren diese Fähigkeit, falls eine Phenylgruppe in α-Stellung steht, was manchmal zu Gunsten der Annahme von konjugierten Doppelbindungen angeführt wird.

J. Biehringer-Braunschweig: **Ueber umkehrbare Reaktionen aus der Gruppe der organischen Säurederivate.**

Während umkehrbare Vorgänge auf unorganischem Gebiete, besonders in wässeriger Lösung, sehr zahlreich sind, gelten die Reaktionen der organischen Verbindungen, bei welchen Kohlenstoffbindungen gelöst oder geschlossen werden, im allgemeinen als nicht umkehrbar. Dieser Unterschied dürfte indessen vielfach nur in der Reaktionstemperatur begründet sein, wie an einigen, unter Mitwirkung von Dr. Borsum ausgeführten Versuchen in der obengenannten Körpergruppe gezeigt wird. Die in wässeriger Lösung sich abspielenden Vorgänge zwischen unorganischen Stoffen verlaufen als Ionenreaktionen meist schon bei gewöhnlicher Temperatur mit genügender Geschwindigkeit und können, falls die entstehenden Stoffe im Reaktionsgemisch verbleiben, zu Gegenreaktionen Anlass geben. Die oben genannten Reaktionen organisch-chemischer Stoffe gehen grösstenteils erst bei höherer Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit vor sich; ist dabei einer der sich bildenden Stoffe leicht flüchtig, so wird die Reaktion unter gewöhnlichen Umständen sich in der Richtung dieses vollziehen und überhaupt nicht im umgekehrten Sinne geleitet werden können, da der flüchtige Stoff aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet. Wir können aber letzteres bewirken, wenn wir diesen

Stoff zwingen, in der Reaktionsmasse zu bleiben. So verläuft die Reaktion:

$$CH_3\,COOH + C_6H_5\,CO\,Cl \rightleftarrows C_6H_5\,COOH + CH_3\,CO\,Cl$$

von links nach rechts beim Erhitzen von Eisessig mit Benzoxylchlorid im offenen Gefässe auf 120°, indem dabei Acetylchlorid abdestilliert, von rechts nach links im geschlossenen Rohre, wobei ein Entweichen des Acetylchlorids unmöglich ist, bei 150°. Aus den obigen Betrachtungen ergibt sich noch ein zweites Mittel, eine Reaktion im gewünschten Sinne zu führen. Die Umsetzung zwischen Essigsäure und Oxamid zu Acetamid und Oxalsäure:

$$2\,CH_3\,COOH + C_2O_2(NH_2)_2 \longrightarrow 2\,CH_3\,CO\,NH_2 + H_2C_2O_4,$$

welche schon Mason im Jahre 1889 fand, als er Eisessig und Oxamid im geschmolzenen Rohre auf 220° erhitzte, lässt sich in dieser Form nicht umkehren, wohl aber, wenn man anstatt Oxalsäure deren Aethylester mit Acetamid unter gewöhnlichem Druck auf 175° erhitzt, indem dabei der leichtflüchtige Essigester gemäss der Gleichung:

$$C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2\,CH_3\,CO\,NH_2 \longrightarrow C_2O_4(NH_2)_2 + 2\,CH_3\,COOC_2H_5$$

entsteht. Die Reaktion:

$$C_6H_5\,COOH + CH_3\,CO\,NH_2 \longrightarrow C_6H_5\,CO\,NH_2 + CH_3\,COOH$$

erfolgt von links nach rechts beim Erhitzen von Benzoësäure und Acetamid unter gewöhnlichem Drucke bei 200 bis 210°, besser unter Druck bei 260°, der umgekehrte Vorgang lässt sich mittels Benzamid und Eisessig nicht durchführen, wohl aber, wenn man Benzamid und Essigester im zugeschmolzenen Rohre auf 260° erhitzt. Gleich den Säureamiden können auch die Säureanilide zu solchen umkehrbaren Reaktionen herangezogen werden. Die Reaktion:

$$C_6H_5\,COOH + CH_3\,CO\cdot NH\,C_6H_5 \rightleftarrows CH_3\,COOH + C_6H_5\,CO\cdot NH\,C_6H_5$$

kann bei etwa 320° sowohl von links nach rechts, wie umgekehrt geleitet werden, wenn man einerseits Benzoësäure und Acetanilid, anderseits Eisessig und Benzanilid im Rohre aufeinander wirken lässt. Wendet man statt der Säuren ihre Chloride an, so vollzieht sich die Reaktion:

$$C_6H_5\,CO\,Cl + CH_3\,CO\cdot NH\,C_6H_5 \rightleftarrows CH_3\,CO\,Cl + C_6H_5\,CO\cdot NH\,C_6H_5$$

bei 150° von links nach rechts durch Erhitzen von Benzoxylchlorid und Acetanilid im offenen Gefässe, von rechts nach links durch Erhitzen von Acetylchlorid mit Benzanilid aus dem vorhin angeführten Grunde im geschlossenen Rohre. Die erstgenannte Reaktion haben schon im Jahre 1890 C. Paal und G. Otten, sowie A. Pictet ausgeführt, in der Absicht, ins Acetanilid ein zweites Säureradikal einzuführen; Pictet, welcher die Reaktion verallgemeinerte, kommt zu dem Schlusse, dass beim Erhitzen von Säurederivaten der Amine mit den Chloriden kohlenstoffreicherer Säuren das kohlenstoffreichere Säureradikal immer das kohlenstoffärmere verdrängt, den obigen Ausführungen zufolge deshalb, weil das letztere das leichter flüchtige Chlorid bildet. Unter dem vorhin auseinandergesetzten Gesichtspunkt fällt ferner das Verfahren Kolbes, zur Darstellung der Säurederivaten der Amine durch Erhitzen von Säureamiden mit schwerer flüchtigen Aminen oder mit Phenylhydrazin und die Herstellung einfach- und symmetrisch zweifach-substituierter Harnstoffe durch Erhitzen von Harnstoff oder monosubstituiertem Harnstoff mit Aminen oder Phenylhydrazin; beide Male bestimmt das ausscheidende Ammoniak die Richtung der Reaktion. Erstere Reaktion wurde auf Amide zweibasischer Säuren ausgedehnt, wobei aus Oxamid und Anilin Mono- und Diphenyloxamid entstand, ferner auf die Diamine der Benzidinreihe, speziell auf *o*-Tolidin, welches mit Acetamid bei 170° Diacetyl-*o*-tolidin lieferte; letzteres ging beim Erhitzen mit 1 Mol *o*-Tolidin unter Druck auf 240° in Monoacetyl-*o*-tolidin über, so dass also hierbei eine Wanderung einer Acetylgruppe eintrat. Dagegen gelang es nicht, analog dem Säurerest auch den Aminorest in den Säurederivaten der Amine durch ein schwerer flüchtiges Amin zu verdrängen, so das Anilin im Acetanilid durch β-Naphtylamin oder die Reaktion umzukehren, z. B. das Anilin im Acetanilid durch Erhitzen mit dissociierenden Ammonsalzen oder Harnstoff durch die Aminogruppe oder den Harnstoffrest zu ersetzen. Alle die angeführten Reaktionen konnten nur qualitativ durchgeführt werden; ihre quantitative Verfolgung erwies sich als nicht möglich, weil die voneinander zu trennenden Stoffe sich chemisch zu sehr gleichen und sich dazu noch in ihren Eigenschaften gegenseitig beeinflussen. So wird die Löslichkeit des Benzamids in Wasser durch die Anwesenheit von Acetamid beträchtlich erhöht; Mischkristalle bilden beide Stoffe indessen nicht. Es war daher nicht zu entscheiden, ob diese Reaktionen wie alle umkehrbaren Vorgänge zu einem Gleichgewicht führen, und die Gleichgewichtskonstanten für einige Temperaturen zu bestimmen; doch steht zu hoffen, dies in einer anderen Gruppe organischer Stoffe, wo die Verhältnisse weniger verwickelt liegen, gelingen dürfte.

Stolz-Höchst a. M.: **Ueber synthetisches Suprarenin (Adrenalin).**

Die wirksame Substanz der Nebennieren wird fabrikmässig von den Höchster Farbwerken dargestellt und kommt unter dem Namen Suprarenin in den Handel. Die Ermittelung der chemischen Konstitution, welche zu einer Synthese des Suprarenins führte, ist dem Vortragenden gelungen. Als Konstitutionsformeln kamen die beiden Formelbilder:

$$\text{I. } (HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2NH_2\cdot CH_3,$$

$$\text{II. } (HO)_2C_6H_3\cdot CH(NH\,CH_3)\cdot CH_2OH.$$

in Frage. Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente das Chloracetobrenzkatechin, aus dem mit Umsetzung mit Ammoniak, bezw. primären aliphatischen Aminen Verbindungen erhalten würden, welche nicht nur in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Suprareninen täuschend ähnlich waren, sondern auch qualitativ dieselbe physiologische Wirkung, nämlich Blutdrucksteigerung, zeigten. Diese blutdrucksteigernde Wirkung betrug jedoch im Verhältnis zum Suprarenin beim Methylaminoacetobrenzkatechin etwa $^1/_{100}$, die des Amidoketons ebenfalls $^1/_{100}$ und die des Aethylaminoketons $^1/_{50}$. Die Aehnlichkeit der ersten Verbindung und des Suprarenins waren für die Wahrscheinlichkeit der Formel I. Ferner ergab sich, dass eine der Formel II entsprechende Verbindung keine Blutdrucksteigerung besass. Die Darstellung des synthetischen Suprarenins gelang durch Reduktion des Methylaminobrenzkatechins. Bei der Reduktion wird ein Teil des Methylaminoketons gespalten. Aus der mit Aether ausgeschüttelten Lösung erhält man nach dem Einengen die gesuchte Base, das *o*-Dioxyphenyläthanolmethylamin, $C_9H_{13}NO_3$, durch Ausfällen mit Alkali in Form der kristallinischen Racemverbindung; das natürliche Suprarenin ist optisch aktiv. Die neue Verbindung unterscheidet sich vom Suprarenin durch das gut kristallisierte Oxalat. Die wichtigste Eigenschaft der Base ist ihre physiologische Wirkung, die sich nach den Untersuchungen von Biberfeld in nichts von der des Suprarenins unterscheidet. Auch die Giftigkeit des synthetischen Produktes ist dieselbe wie die des Suprarenins. Neu dargestellte Homologen der Base erwiesen sich als weniger giftig.

Es ist demnach gelungen, einen Körper von hervorragend physiologischer Wichtigkeit, den die Natur in den Nebennieren auf einem uns unbekannten Wege bereitet, synthetisch im Laboratorium darzustellen, wenn man vom Brenzkatechin, der Chloressigsäure und dem Methylamin ausgeht.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 4. Oktober 1906:

12a. O. 5201. Apparat zum Eindampfen und Trocknen mittels überhitzten Wassers. J. A. Opitz, Leipzig. 2. 5. 06.

12c. B. 41127. Apparat zur Erzielung klarer Extrakte in unterbrochenem oder ununterbrochenem Arbeitsgang. E. Besemfelder, Charlottenburg, und Wilhelm Schuler, Isny, Württ. 12. 10. 05.

12f. A. 12593. Vorrichtung zur Erzielung eines gleichmässigen Flüssigkeitszuflusses. Allgemeine feuertechnische Gesellschaft m. b. H., Berlin. 21. 11. 05.

12h. S. 21500. Verfahren zur Behandlung von Gasen mit dem elektrischen Lichtbogen mit Hindurchführen leitender fester Körper zwischen feststehende Elektroden in regelmässiger Zeitfolge. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen. 18. 8. 05.

12n. D. 16565. Verfahren zum gemeinschaftlichen Aeschern von Blei und Zinn. E. Dechert, Velten bei Berlin. 18. 12. 05.

12q. F. 21115. Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin und Oxychrysazin. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8. 1. 06.

21b. P. 18156. Galvanisches Element nach dem Typus Leclanché, dessen Depolarisationsmasse Mangansuperoxydhydrat enthält. H. Putz, Passau, Bayern. 12. 2. 06.

21f. C. 11749. Einrichtung zur magnetischen Beeinflussung des elektrischen Lichtbogens von Bogenlampen; Zus. z. Pat. 163290. Carbone-Licht-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 14. 5. 03.

21h. K. 30359. Selbsttätige Stromausschaltevorrichtung für elektrische Oefen. Klewe & Co., G. m. b. H., Dresden. 19. 9. 05.

21h. K. 31329. Selbsttätige Stromausschaltvorrichtung für elektrische Oefen, gemäss Anmeldung K. 30359; Zus. z. Anm. 30359. Klewe & Co., G. m. b. H., Dresden. 9. 2. 06.

22f. St. 10223. Verfahren zur Herstellung lichtechten Lithopons und ähnlicher Zinksulfidfarben. H. Strassner, Weida. 26. 4. 06.

Vom 8. Oktober 1906:

1b. M. 29031. Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Stoffen verschiedener magnetischer Erregbarkeit unter Verwendung sich kreuzender Fortbewegungsmittel. Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln. 26. 1. 06.

12i. F. 20454. Verfahren zum Entwässern von kristallwasserhaltigem Natriumhydrosulfit. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29. 7. 05.

12k. S. 22600. Verfahren zur Vermeidung der Zersetzung wässeriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen. W. Siepermann, Freiburg, Bg. 7. 4. 06.

12o. F. 20815. Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26. 10. 05.

12o. G. 20449. Verfahren zur Darstellung von 9,12-Diketostearinsäure. A. G. Goldsobel, St. Petersburg. 11. 10. 04.

12o. K. 30582. Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 26. 10. 05.

12o. V. 6187. Verfahren zur Herstellung von Trimethyläthylenchloral aus Chloral und Amylenhydrat. A. Voswinkel, Berlin. 19. 9. 05.

21b. S. 21002. Einrichtung zur Erhöhung der Wirksamkeit von Leclanché-Elementen mit Salmiak im Elektrolyten. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 18. 4. 05.

21f. G. 22359. Metall- oder Metalloïddampflampe aus Quarzglas. E. Gehrcke, Berlin. 6. 1. 06.

21f. L. 22608. Metallglühfäden für elektrische Glühlampen. J. Lux, Wien. 11. 5. 06.

21f. S. 20645. Elektrische Glühlampe mit einem zwischen mehreren Kränzen von Traghaken hin- und hergeführten Metalldraht; Zus. z. Pat. 153328. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 31. 1. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 4. Oktober 1906:

12i. C. 13559. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft. 5. 6. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 4. Oktober 1906:

12c. 177953. Vorrichtung zum Auslaugen von Stoffen mittels Flüssigkeiten im Gegenstrom unter Hin- und Herbewegung der auszulaugenden Masse in der Auslaugeflüssigkeit. H. D. Ténes und P. Regnier, Mustafa, Algerien. 28. 8. 04.

12i. 177703. Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffes aus Wassergas; Zus. z. Pat. 174324. A. Frank, Charlottenburg. 8. 3. 06.

12i. 178019. Verfahren zur Darstellung von Baryumpercarbonat. E. Merck, Darmstadt. 3. 2. 05.

12i. 178020. Verfahren zur Entfernung des Schwefels aus den bei der Leuchtgasfabrikation benutzten Reinigungsmassen. J. J. M. Bécigneul, Nantes. 28. 3. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 23. 7. 04 anerkannt.)

12p. 177768. Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidinen. M. Conrad, Aschaffenburg. 30. 7. 05.

21b. 177772. Verfahren zur Auffrischung von mit Graphit oder anderem unlöslichen leitenden Material versetzten wirksamen Massen alkalischer Sammler. T. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 11. 12. 04.

21h. 177773. Elektrischer Ofen mit mehreren, durch Zwischenelektroden dauernd hintereinander geschalteten Schmelzstellen. G. Gin, Paris. 5. 12. 03.

21h. 177774. Verfahren zur elektrothermischen Metallbearbeitung mittels Wechselstromlichtbogens. V. Mitkevitch, St. Petersburg. 14. 9. 05.

40a. 177964. Verfahren zur Behandlung von Nickelerzen und anderem nickelhaltigen Gut mit Kohlenoxyd. The Mond Nickel Company Limited, London. 29. 6. 05.

40a. 177965. Vorrichtung zur Abscheidung von Nickel aus Nickelcarbonyl. The Mond Nickel Company Limited, London. 29. 6. 05.

BÜCHERSCHAU.

Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin. Von Prof. Dr. E. Cohen und Prof. Dr. P. van Romburgh-Utrecht. 431 S. mit 68 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. 1906. Preis 15 Mk.

Auffälligerweise sind es die Mediziner fast mehr als die reinen Chemiker, die sich für die modernen Lehren der physikalischen Chemie interessieren, und ihre Methodik wird in theoretischen und experimentellen medizinischen Untersuchungen in mannigfaltigster Weise angewendet. Es ist daher nur natürlich, dass dem Bedürfnis nach entsprechender Belehrung Rechnung getragen wird, und so haben sich die beiden Chemie-Professoren der Universität Utrecht die Aufgabe gestellt, die anorganische Chemie in moderner Fassung und solchem Umfange abzuhandeln, wie er für einen Studenten der Medizin angemessen ist. Sie haben vor allen Dingen darauf Wert gelegt, die Gesetze in ausführlichster Form und bei Gelegenheit der verschiedensten Beispiele ohne Furcht vor Wiederholungen in elementarer Weise auseinanderzusetzen und konnten demgemäss das empirische Tatsachenmaterial auf das notwendigste einschränken. Man kann diese rationelle Art des Unterrichts, die, ohne sich von der Grundlage der Tatsachen zu entfernen, immer daran denkt, das Allgemeine hervorzukehren und zum Denken statt zum Auswendiglernen anzuregen, nur aufs freudigste willkommen heissen, und man darf dem vorliegenden Buche das Zeugnis ausstellen, dass es in dieser Hinsicht sehr glücklich seine Aufgabe löst.

Schon in dem ersten Viertel der 28 Vorlesungen lernt der Leser die Begriffe von Löslichkeit, Reaktionsgeschwindigkeit, Katalyse, die Verbindungsgesetze, die Atom- und Molekulartheorie, die reversiblen Umwandlungen, Gefrierpunkte, den Unterschied der Kristalloïde und Kolloïde, Ionentheorie, Thermochemisches, chemische Gleichgewichte, Oxydation und Reduktion, Allotropie und vielerlei anderes allgemeines an der Hand passender Beispiele kennen.

Eine grosse Anzahl von Figuren illustrieren den Inhalt. Ihre Herstellung nach einem photographischen Verfahren bringt es mit sich, dass sie einerseits von dem wichtigeren Aussehen der zur Verwendung kommenden Apparate ein getreues Bild liefern, doch will es uns scheinen, als wenn diese Art von Figuren doch erheblich weniger deutlich ist, als die schematischen Zeichnungen, mit denen z. B. Ostwald seine bekannten Grundlagen der anorganischen Chemie ausgestattet hat. Da jedoch die wesentlichen Teile auch bei diesen Figuren immerhin erkennbar sind, so lässt sich gegen die Anwendung des photographischen Verfahrens schliesslich nichts einwenden, jedenfalls ist, sei es durch geeignete Einstellung der Beleuchtung, oder durch Retouche dafür Sorge getragen, dass selbst in komplizierteren Glasapparaten die Konturen der Rohre trotz der unvermeidlichen Reflexe noch erträglich erkennbar sind.

Dass auf die Substanzen, die für den Mediziner ein besonderes Interesse haben, besonders Rücksicht genommen ist, versteht sich von selbst; dafür bürgen auch die Namen der Verfasser, wie ja überhaupt die holländische Schule der Chemiker sich dadurch auszeichnet, dass sie den medizinischen Anwendungen der theoretischen Chemie immer eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet hat. Namen wie van't Hoff, de Vries, Hamburger und Cohen sind die beredtesten Zeugen hierfür, und so darf man diesem Buche nur von Herzen die wohlverdiente Verbreitung wünschen.

R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Repetitorien der Eektrotechnik. Herausgegeben von A. Königswerther. VIII. Band: Elektrische Beleuchtung. Von Berthold Monasch. 229 S. mit 83 Figuren. Verlag von Jänecke, Hannover. 1906. Preis brosch. 5,60 Mk., geb. 6,20 Mk.

Meyers grosses Konversationslexikon. Bd. 14: Mittwald bis Ohmgeld. Verlag des Bibliographischen Instituts, Leipzig-Wien.

Ueber Kathodenstrahlen. Nobelvorlesung von P. Lenard. 44 S. mit 11 Figuren. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906. Preis 1,20 Mk.

Das elektrische Bogenlicht, Entwicklung und physikalische Grundlagen. Von W. Biegon v. Czudnochowski. 4. bis 7. Lieferung. Verlag von Hirzel, Leipzig. 1906. Preis 16 Mk.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. An Stelle von Professor Sommerfeld wurde Prof. Dr. Reissner-Berlin als o. Professor für Mechanik berufen.

Aberdeen. Zu Ehrendoktoren wurden ausser den bereits auf S. 768 angeführten ernannt: Becquerel-Paris, de Vries-Amsterdam, Hjelt-Helsingfors, Donald Mc Alister-Cambridge, Matsumura-Tokio, Sir Douglas Powell-London, Sir Henry Roscoe-London, J. J. Thomson-Cambridge, Sir W. Turner-Edinburgh und Sir John Williams-Wales.

Erlangen. Der o. Professor für Chemie Dr. F. Voit wurde auf seinen Wunsch seines Amtes enthoben.

Göttingen. Dr. A. Berstelmeyer habilitierte sich für Physik.

Woodstock (Conn.). Der Professor der Chemie S. L. Penfield, Leiter des Departement of Mineralogy der Sheffield Scientific School an der Yale University, starb im Alter von 50 Jahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 26. Oktober 1906. Nr. 43. (S. 781—796.)

FESTE LÖSUNGEN BEI DER DISSOCIATION VON PALLADIUMOXYDUL UND KUPFEROXYD.

Von *Lothar Wöhler*.

Ein homogenes Gemenge fester Stoffe in wechselnden Mengenverhältnissen, nach van't Hoff eine feste Lösung, liegt in Mischkristallen vor, während bei amorphen Substanzen noch kein unzweifelhaftes Beispiel bekannt ist[1]). Und doch sind gerade amorphe Substanzen, die lange vor dem Schmelzen schon erweichen, für feste Lösungen prädestiniert. Da Diffusion Vorbedingung einer Lösung ist, so wird eine feste Lösung besonders bei hoher Temperatur eintreten, und es sei dabei an die elektrolytische Leitfähigkeit von Glas und Porzellan bei Temperaturen über 500° erinnert (vergl. Haber, Z. f. Elektroch. **11**, 593), sowie an diejenige der Schwermetalloyxde, welche Nernst auf Diffusion zurückführt. Die Diffusion wächst auch mit der Verteilung des gelösten Stoffes, und so wird man feste Lösung besonders deutlich beobachten können bei der hohen Temperatur der Dissociation fein verteilter amorpher Schwermetalloxyde und bei dem umgekehrten Prozesse der Oxydation fein verteilter und dann amorpher Schwermetalle.

Charakteristikum einer Lösung ist die Verminderung des Dampfdruckes vom Lösungsmittel proportional der aufgelösten Menge, das bei Dissociationen als Verminderung des Zersetzungsdruckes zum Ausdruck gelangen wird[2]). Tatsächlich finden sich denn auch in der Literatur eine Menge Beobachtungen bei Bestimmung von Dissociationsspannungen, welche auf feste Lösung des Zersetzungsproduktes in der unzersetzten Substanz schliessen lassen, ohne dass solch Schluss bis jetzt beweisend gezogen worden wäre.

Bei Bestimmung des Zersetzungsdruckes des Palladiumoxyduls war beobachtet worden[3]), dass bei höherer Temperatur die Sauerstoffdrucke des Oxyduls bei verschiedenen Versuchen für die gleiche Temperatur wechselnd waren, aber jeweils Gleichgewichte darstellten, d. h. von beiden Seiten sich erreichen liessen. Die höheren Drucke der steileren $p\,\Theta$-Kurve VI (siehe Fig. 291) waren mit einem Palladiumoxydul erhalten worden, das durch Oxydation des Palladiummetalles in Sauerstoff dargestellt war, die

Fig. 291.

niedrigeren Drucke der Kurve V mit einem Oxydul, das aus Palladiumnitrat durch Fällung gewonnen wurde.

Bei zwei Bestandteilen, Palladium und Sauerstoff, und drei Phasen, Metall, Oxydul und Gas, also im univarianten System, ist bei konstanter Temperatur nur ein Gleichgewichtsdruck möglich. Es musste daher eine Veränderung der Substanz beim längeren Erhitzen angenommen werden, entweder eine feste Lösung des entstandenen Metalles im Oxydul und umgekehrt, oder ein Sintern des Oxyduls, das mit Energieänderung verknüpfte Bildung allotroper Modifikation darstellt, und daher einen besonderen Namen, Degenerierung, erhielt. Die erste Annahme liegt näher, sie wurde früher verworfen, da ein Analogiefall, die Zersetzung von

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II, 3 (2. Teil), S. 253.

2) Horstmann, Z. f. physik. Chemie 6, 1 (1890).

3) L. Wöhler, Z. f. Elektroch. **11**, 836 (1905).

Kupferoxyd, nach Debray und Joannis[1]) gezeigt haben sollte, dass nur oberhalb des Schmelzpunktes von Kupferoxyd das flüssige Oxyd mit dem Dissociationsprodukte Lösungen bildet, darauffolgendes Abkühlen dagegen mit dem Erstarren sogar die frühere Lösung aufhob, indem die beiden Bestandteile nunmehr nur noch als getrennte Phasen nebeneinander beständig sein und den zuvor beobachteten, also konstanten Dissociationsdruck zeigen sollten. Bestätigt schien dieser Schluss in neuester Zeit zu werden durch die Beobachtung von Bodländer[2]), wonach sich Kupfer nur in geschmolzenem Cu_2S, nicht aber in erstarrtem Zustande löst.

Es wurde daher früher die zweite Möglichkeit in Betracht gezogen, die niedrigeren Drucke wurden als die normalen angesehen und die Vermutung ausgesprochen, dass die steilere Druckkurve einem an Oberflächenenergie armen Oxydul entspricht, wie es aus dem oberflächenarmen Metall durch Oxydation hergestellt war. Die Grösse der erhaltenen Druckdifferenzen (Tabelle 1, V u. VI) liess allerdings Zweifel entstehen, ob sie nur durch Oberflächenveränderung herbeigeführt worden sein könnten, und es wurde von weiteren Versuchen an den Platinoxyden u. a. Aufklärung erwartet[3]).

Tabelle 1.

PdO-Zersetzung in (Millimetern Quecksilber).

θ Grad	I	II	III	IV	V	VI
756		74		78	67	67
808		251 — 242		260	212	239
812	260 — 223		257		230	
840		476	479		414	483
850		574	575		510	566
864	634 — 626	759			634	766
861	597; 559; 520					

1) Compt. rend. **99**, 583 (1884).

2) Z. f. Elektroch. **11**, 166 (1905).

3) Dieselbe Deutung eines mit Energieänderung verbundenen Alterns geben Muthmann und Baur (Lieb. Ann. **325**, 281 [1902]) ihren Beobachtungen bei der Zersetzung von Lanthan- und Cerhydrür, deren Druck mit dem Erhitzen wächst; sie nehmen also eine fortgesetzte Zunahme der Dissociationswärme mit der Erhitzungsdauer an. Liegen wirkliche Gleichgewichte bei diesen Versuchen vor, so würden die am Palladiumoxydul früher vermuteten Verhältnisse zutreffen, die nunmehr bei diesem nicht mehr gültig sein können. Die sehr wichtigen Versuche von Muthmann und Baur waren mir vor meinem Bericht auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (1905) leider entgangen. Die später erschienenen Beobachtungen von Baur und Voermann (Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 467 [1905]) über ähnliche Erscheinungen am Chromnitrid liessen sich vielleicht auch in Anbetracht der Temperaturschwankungen von $\pm 10^0$ als Reaktionsverzögerungen deuten, da keine $p\theta$-Kurve den Temperatureinfluss übersehen lässt. Die Zeitdruck-Kurven der Nitridzersetzung machen es wenigstens wahrscheinlich, da einmal dieselben eine Druckvermehrung infolge Sinterns, das andere Mal eine Verminderung voraussetzen, was doch wenig wahrscheinlich ist.

Bei mehrfacher Wiederholung der Versuche hat sich nun herausgestellt, dass auch fein verteiltes, gefälltes Oxydul die hohen Dissociationsdrucke, ja noch höhere zeigen kann — z. B. Versuch II u. III bei 850^0, Versuch IV bei 756^0 und 808^0 in Tabelle 1 —, wie früher das aus körnigem Metall durch Oxydation erhaltene — Versuch VI —, wenn man die Substanz sofort auf die hohe Temperatur bringt; dass indessen der Druck alsbald freiwillig zurückgeht und sogar noch unter den für normal gehaltenen, früher beobachteten Druck des gefällten Oxyduls hinunter, wie bei Versuch I in Tabelle 1 und Kurve I (Fig. 291).

Danach ist die Zeit der Erhitzung auf den Gleichgewichtsdruck von Einfluss. Es wurde dann ferner beobachtet, dass nach dem Evakuieren des Systems, trotz reichlicher Anwesenheit unzersetzten Palladiumoxyduls, sich jeweils nur niedrigere Drucke einstellen, die ebenfalls Gleichgewichtsdrucke sind und auf geringe Temperaturänderungen nach oben und unten empfindlich reagieren. Bei den früheren Versuchen V u. VI konnten trotzdem konstante Zahlen erhalten werden, weil der Versuch V im Gegensatz zu VI bei niedrigeren Temperaturen mehrere Tage gewährt hatte, so dass dort allmählich die Lösung eingetreten war und bei der gesteigerten Temperatur die Lösung des neuen Zersetzungsmetalles in dem nunmehr gesinterten Oxydul sehr langsam vor sich ging. Die höheren konstanten Drucke in Versuch VI, dem Oxydul aus Metall entsprechend, zeigen deutlich, dass der Lösungsvorgang mangels feiner Verteilung weit langsamer erfolgt, so dass erst nach längerer Erhitzung Druckveränderung zu beobachten war, die beim Evakuieren sich noch vermehrte.

Kurve VIa. Bei der konstanten Temperatur von 840^0 wich nach Beendigung des Versuches VI der Druck von 477 mm in $4^1/_2$ Stunden auf 455 mm, während Evakuierung (auf 408 mm) nur erneute Steigerung auf 434 mm nach 3 Stunden zur Folge hatte. Bei Zufuhr von Sauerstoff bis zu 471 mm reduzierte sich der Druck von selbst in 10 Stunden allmählich auf 416 mm. Bei Steigerung der Temperatur auf 863^0 zeigte das nun im ganzen 120 Stunden erhitzte Präparat anstatt 766 mm, wie zu Anfang des Versuches, nur einen Druck von 649 mm im Maximum, blieb dort nur $^1/_2$ Stunde konstant und ging von selbst zurück auf 645 mm, stieg nach neuem Evakuieren nur auf 632 mm und ging weiter freiwillig in einer Stunde auf 610 mm hinunter.

Damit stimmen neue Versuche an einem hydrolytisch gefällten Palladiumoxydul überein. Substanz[1]) und Apparatur[2]) waren die früher beschriebenen; doch war die Wickelung des Heraeusschen Röhrenofens länger (50 cm), so

1) L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 336 (1905).

2) Z. f. Elektroch. **11**, 838 (1905).

dass in der ganzen Substanzmenge wirkliche Konstanz der Temperatur herrschte, die während des nächtlichen Akkumulatorenbetriebes der Hochschul-Centrale auf 1° konstant erhalten werden konnte. Nur nachts wurden deshalb die manometrischen Ablesungen vorgenommen.

Kurve I und Tabelle 1. Es wurden 2 g schnell auf 812° erhitzt; Maximaldruck 260 mm, darauf freiwilliger Rückgang auf 223 mm in 18 Stunden. Alsdann folgte Temperatursteigerung auf 864° mit Maximaldruck von 634 mm, der freiwillig auf 626 mm zurückging und dort 2 Stunden konstant blieb. Evakuieren des Systems mit der Quecksilberpumpe hatte folgenden Effekt: Vorher $\theta = 861°$, $p = 597$ mm; nach dem Evakuieren (auf 282 mm) in $10^1/_3$ Stunden $\theta = 862°$, $p = 559$, eine Stunde konstant. Die Zeitkurve I' (Abscisse in Stunden) macht es sehr wahrscheinlich, dass Gleichgewicht vorliegt; auf 2° Temperaturerhöhung und darauf folgende Verminderung reagiert der Druck deutlich nach beiden Seiten und beweist damit Gleichgewicht. Erneutes Evakuieren (auf 380 mm) brachte Einstellung auf nur 520 mm, die 15 Stunden konstant blieb.

Ueberschreiten der Gleichgewichtslage und spätere Einstellung, ein chemisches Trägheitspendel, darf nicht angenommen werden. So bleibt nur die Annahme veränderlichen Gleichgewichtes durch allmähliche Substanzveränderung übrig. Zieht man in Betracht, dass die Erniedrigung des Sauerstoffdruckes besonders beim Versuchsbeginn und bei hoher Temperatur, dann auch bei starkem Evakuieren, nicht bei Druckverminderung um wenige Millimeter, statt hat, also jeweils beim Auftreten grösserer Mengen Metall, so liegt die Annahme einer festen Lösung nahe, die ungezwungen die Beobachtungen erklärt, einer festen Lösung von Metall in Oxydul und umgekehrt zu einer homogenen Phase veränderlicher Konzentration und daher wechselnden Druckes.

Ein Vergleich verschiedener Bestimmungen des Sauerstoffdruckes von *PdO* verschiedener Herstellung, Vorbehandlung, Versuchsdauer und Menge zeigt die an festen Lösungen wechselnder Konzentration zu erwartenden Differenzen in Tabelle 1. Nur Substanz VI ist aus Metall durch Oxydation gewonnen. Die entsprechenden Werte für Substanz V sind zum Vergleich aus den Zahlen der sehr vollkommenen Kurve V interpoliert worden.

Bei der Dissociation von $CaCO_3$ hat Weinhold[1]) schon Druckabnahme bei konstanter Temperatur beobachtet und glaubt, dass der Druck abhängig sei von der Substanzmenge und der Erhitzungszeit. Dagegen hat Brill[2]) im Nernstschen Institut am $CaCO_3$ übereinstimmende Gleichgewichtsdrucke gewichtsexperimentell festgestellt, vielleicht weil die elegante

1) Pogg. Ann. **149**, 224 (1873).
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 275 (1905).

Methode mit der Nernst-Riesenfeldschen Mikrowage in Verbindung mit dem günstigen Verhalten der Substanz schon nach 10 Minuten jeweils Gleichgewicht zu beobachten gestattete, so dass die Substanz nur 20 Minuten bei der Zersetzungstemperatur erhitzt zu werden brauchte, Lösung also nicht eintrat. Bei der Zersetzung von $BaCO_3$ sind dagegen von Finkelstein[1]) flüssige basische Karbonate jüngst beobachtet worden, die bei der hohen Temperatur *BaO* auflösen und „sich vielleicht auch als eutektische Gemenge auffassen lassen". Aehnliches könnte auch der Fall sein bei den zahlreichen festen basischen Karbonaten des Magnesiumoxyds, die bei der Zersetzung von $MgCO_3$ aus den Knickpunkten der Druckkurve geschlossen wurden[2]).

Danach musste eine Nachprüfung der auffallend abweichenden Beobachtungen von Debray und Joannis[3]) am *CuO* erfolgen, wonach *CuO* unterhalb des Schmelzpunktes bei konstanter Temperatur stets konstanten Druck hat, solange überhaupt noch unzersetztes *CuO* vorhanden ist, auch wenn es zuvor geschmolzen war. Sie geben als Drucke an: beim *Ag*-Schmelzpunkt 56 mm, beim *Au*-Schmelzpunkt etwa 1000 mm, wenig oberhalb soll der Schmelzpunkt vom *CuO* liegen; über die angewandte Substanzmenge fehlt die Angabe. Hierzu sei bemerkt, dass der Sauerstoffdruck des Kupferoxyds nach unseren Versuchen 56 mm bei 963° erreicht, also annähernd wenigstens dem von den französischen Forschern gefundenen entspricht, dass dagegen beim *Au*-Schmelzpunkt (1065°) der Sauerstoffdruck nicht 1000 mm, sondern bei Anwendung von 6,5 g, im System von etwa 20 ccm Inhalt beim erreichten Maximaldruck, von uns im Maximum nur zu weniger als einer halben Atmosphäre gefunden wurde. Der Schmelzpunkt von *CuO* wurde von uns zu 1064° bestimmt.

Es wurde dazu so verfahren, dass 5 g *CuO* im Platintiegel in einem Heraeusschen Tiegelofen erhitzt wurden, während gleichzeitig ein starker O_2-Strom durch einen unglasierten Rosedeckel auf das *CuO* geleitet wurde, um Dissociation zu verhüten. In dem erhitzten *CuO* befand sich, durch den Deckel hindurchgeführt, eine einseitig zugeschmolzene Porzellankapillare, in welcher die zwei durch Porzellan isolierten Schenkel des Thermoelementes steckten. Erst bei 1085° beginnt das *CuO* ganz allmählich zu schmelzen, so dass die Zeitkurve der Temperatursteigerung keine deutliche Unregelmässigkeit erkennen lässt. Wohl aber zeigt sich sehr scharf dieser Knickpunkt in der Erstarrungskurve des bei 1085° geschmolzenen Oxydes. Drei Versuche ergaben als Schmelzpunkt 1064, 1065, 1064°.

Es tritt in der Tat, wie nunmehr gezeigt werden soll, auch am ungeschmolzenen *CuO* sehr leicht feste Lösung ein, ja gerade am

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 1590 (1906).
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 275 (1905).
3) Compt. rend. **99**, 583 (1884).

CuO liess sie sich so ausserordentlich glatt und sicher konstatieren, dass es als Schulbeispiel gelten kann und zusammen mit dem Palladiumoxydul eine wesentliche Stütze ist zur Klärung der komplizierteren Verhältnisse bei der Zersetzung der Platin- und Iridiumoxyde, über die demnächst berichtet werden wird.

Experimenteller Teil, gemeinsam mit **A. Foss**.

Diagramm und Tabelle 2. Das *CuO* war reinstes pro analysi Merck. Die Apparatur war die am *PdO* beschriebene. Die Ausführung der Versuche war wesentlich leichter, weil sich der Druck viel schneller einstellt und ausserordentlich empfindlich gegen Temperaturdifferenzen von $^1/_2{}^0$ reagiert. Beim Temperaturwechsel ist daher nach 10 bis 15 Minuten schon Druckkonstanz erreicht, auch wenn der Wechsel von höherer zu niederer Temperatur erfolgt, solange die Substanz nicht geschmolzen war. Dagegen reagiert die geschmolzene Substanz unvergleichlich unempfindlicher, so dass es beispielsweise 6 Stunden brauchte (Versuch I), um bei 1070° den Druck auf 362 mm zurückgehen zu lassen, nachdem er zuvor bei 1085° auf 444 mm gestiegen war. War dagegen die geschmolzene Substanz zuvor wieder pulverisiert worden, so reagierte sie so schnell wie die ungeschmolzene (Versuch V).

Anstatt des Porzellanrohres von der Berliner Porzellanmanufaktur, dessen Glasur schon bei 1040° erweicht, wurde ein Quarzrohr angewandt, dessen einseitig geschlossenes Ende ein kurzes, selbst geschweisstes Platinrohr mit Boden für die Substanz enthielt. Nach dem Evakuieren wurde es im langen Röhrenofen erhitzt bei völliger Temperaturkonstanz auf die Länge des Platinröhrchens. Undichtigkeit des Quarzrohres wurde bei den Versuchstemperaturen, unterhalb 1070°, am Manometer nicht beobachtet. Als vorzüglicher Regulator für Spannungsschwankungen der Stromquelle diente eine Anordnung vollbelasteter Nernstlampen-Eisenwiderstände der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft von 1 und $^1/_2$ Amp., für welche wir uns Bajonettfassung mit federndem Messingblechhebel auf der Kontaktschiene des Widerstandsbrettes herstellten.

Fig. 292.

Tabelle 2.

CuO-Zersetzung.

θ Grad	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
960	51				31	50		50	(50)
971							64		
987			111 106	90					
998			104 101	108					
1000	103	100	95 91	(115) 111	65	107		110	118
1010	123		(79)	133					142
1012				138					
1020	149	145	136 126					157	174
1028				182		156			
1030	177		184	184	108		166		212
1040	210	216 (202)	179 175						258
1050	246	258	(163)			228	234		314
1060	290	308 291			164				380
1070	345		502						458
1084			478 473						

Versuch I, siehe Kurve I in Tabelle 2 und Fig. 292. Um die Verhältnisse bei der Einstellung zu zeigen, insbesondere dass Gleichgewicht eingetreten war, seien die Zeitkurven I' dieses Versuches wiedergegeben. Angewandte Substanzmenge 2 g.

Versuch II, mit 6,5 g angestellt, zeigt durch Kurve II bei den niederen Drucken kaum nennenswerte Abweichungen, dagegen bei höheren Drucken grössere Werte als Versuch I, entsprechend der geringeren Konzentration der Lösung von Oxydul in Oxyd. Beim Evakuieren des Systems bei der konstanten Temperatur 1060^0 stellte sich dagegen, wie zu erwarten war, entsprechend der nun grösseren Konzentration, nur ein Druck von 291 mm anstatt 308 mm ein, nach weiterem Evakuieren bei 1040^0 nur 202 mm anstatt des früheren Druckes von 216 mm. Das Gleichgewicht wurde in beiden Fällen beiderseitig erreicht.

Versuch III (s. Tabelle 2) wurde daher mit 2 g so angestellt, dass bei konstanter Temperatur jeweils mehrmals hintereinander evakuiert wurde. Die Einstellung erfolgte stets scharf und nach wenigen Minuten bei folgenden Drucken:

Bei 1000^0 vor dem Evakuieren 111 mm, nach dem ersten Evakuieren 106 mm, nach dem zweiten und folgenden 104, 101, 95, 91 mm. Die neuen Drucke reagierten empfindlich auf Temperaturdifferenzen von 1^0 nach oben und unten, waren also Gleichgewichte.

Bei 1020^0: 136 mm gegen 145, bezw. 149 mm in Versuch II u. I; nach dem Evakuieren nur 126 mm.

Bei 1040^0: 184 mm gegen 216, bezw. 210 mm in Versuch II u. I; nach zweimaligem Evakuieren nur 179, bezw. 175 mm.

Durch Temperaturerhöhung auf 1050^0 mit schnell wachsendem hohen Druck wurde danach die Gegenwart noch unzersetzten Kupferoxyds deutlich festgestellt. Darauf wurde sofort die Substanz auf die Anfangstemperatur von 1000^0 zurückgebracht, das Gleichgewicht also von der anderen Seite gesucht, und jetzt betrug der Sauerstoffdruck nur noch 79 mm gegen 91 mm vorher.

Ein Steigern auf 1040^0 wiederum brachte nur einen Druck von 163 gegen den früheren von 174 mm hervor, und er war ebenfalls durch Ueberschreiten der gesuchten Temperatur (um 3^0) von der anderen Seite erreicht worden, also Gleichgewicht.

Diese Versuche zeigen wohl deutlich, wie mit langsam zunehmender Zersetzung der Substanz durch Evakuieren die Konzentration der festen Lösung wächst und damit der Zersetzungsdruck sich vermindert. Die Substanz war nach dem Versuch natürlich nicht geschmolzen (Schmelzpunkt $= 1064^0$), wohl aber als amorphe Substanz stark gesintert, und sah, obwohl annähernd zur Hälfte zersetzt, völlig gleichartig aus, rote Cu_2O-Partikel waren nicht zu erkennen. Hierauf wurde sie auf 1084^0 erhitzt, so dass sie schmolz, und ein Gleichgewichtsdruck von 502 mm, nach zweimaligem Evakuieren ein solcher von 478, bezw. 473 mm wurde abgelesen.

Versuch IV, mit 2 g angestellt, zeigt, dass durch Steigern und Erniedrigen der Temperatur allein ohne Evakuierung, also durch wechselweise Zersetzung und Wiederbildung von CuO, wie vorauszusehen war, eine Aenderung des Druckes nicht eintritt, abgesehen von der ersten Beobachtung bei 1000^0, wo die Lösung infolge der Anfangszersetzung noch nicht erfolgt war. Die Drucke wurden in folgender Reihe abgelesen:

θ^0	1000,	987,	1029,	1000,	1012,	1000,	1030.
p_{mm}	115,	90,	182,	111,	138,	111,	184.

Versuch V. Viel niedrigere Drucke mussten sich anderseits erreichen lassen, wenn man das CuO zuvor wesentlich zersetzt, so dass eine konzentrierte Lösung entsteht. Es wurden daher einige Gramm CuO im offenen Platintiegel im elektrischen Ofen einige Zeit über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so dass sie nach der Analyse nur noch aus 50% CuO und 50% Cu_2O bestand:

Gefunden: 84,27% Cu, berechnet: 84,35% Cu

2 g des fein gepulverten Schmelzkuchens ergaben nun in der Tat bei prompter Einstellung, die auf Temperaturschwankungen sofort reagierte, die sehr beträchtlich flachere Druckkurve V mit den in der Tabelle verzeichneten Werten.

Der Versuch widerlegt besonders deutlich die Angabe von Debray und Joannis von stets konstanten Gleichgewichtsdrucken festen Kupferoxyds, von seiner Unfähigkeit, eine Lösung zu bilden beim Wiedererstarren geschmolzenen, teilweise zersetzten Oxyds.

Versuch VI u. VII. Die Drucke des Versuchs IV liegen durchweg etwas höher als diejenigen des analogen Versuchs I, und sogar höher als bei Versuch II. Es geht daraus und aus den analogen Versuchen VI u. VII hervor, wie es bei Lösungen zu erwarten steht, dass der Lösungsvorgang ausser vom Systemvolumen nicht reproduzierbar von Oberfläche und Anordnung der Substanz, von der Art und Dauer ihrer Erhitzung beeinflusst wird, so dass sich schon dadurch kleine, aber scharf bestimmbare Druckunterschiede ergeben. Versuch VII zeigte etwas niedrigere Drucke als Versuch I, wie vorher Versuch IV höhere ergeben hatte. Die Punkte von Kurve VI dagegen liegen nur anfangs höher, nachher aber niedriger als die von

Versuch I, so dass Kurve I von VI geschnitten wird, wie II von I.

Ist durch diese Versuche die Bildung fester Lösung bei dem beschriebenen Dissociationsvorgang nachgewiesen, so liegen die Sauerstoffdrucke des reinen Oxyds demnach höher und kommen nur bei den niedrigen Drucken den beobachteten nahe, besonders wenn eine grössere Substanzmenge angewandt wird.

Versuch 8, mit 7,3 g ausgeführt, zeigte bei 960° in Uebereinstimmung mit Versuch I einen Druck von 50 mm.

Nimmt man dazu an, dass die von Thomson gefundene Wärmetönung der Reaktion:

$$2\,CuO = Cu_2O + O - 33{,}5\ Cal$$

unabhängig von der Temperatur ist, so lässt sich mit diesen zwei Daten, für konstantes Volumen umgerechnet, mit Hilfe der integrierten Näherungsgleichung der van't Hoffschen Reaktionsisochore:

$$\log p_2 = \frac{q\,(T_2 - T_1)\,1000}{2{,}29\,T_2 \cdot T_1} + \log \frac{T_1}{T_2 p_1}$$

und daraus die Dissociationskurve IX des reinen ungelösten Kupferoxyds berechnen. Berechnet man dagegen aus drei Druckpunkten des Versuchs II:

θ	1040,	1050,	1060
p	216,	258,	308

den Mittelwert der Dissociationswärme für konstanten Druck mit 30,9 Cal, so ergibt sich, dass die Lösung bei 1050° unter Entwicklung von rund $2^1/_2$ Cal für ein Grammatom Sauerstoff erfolgte, wenigstens unter den Verhältnissen des Versuchs II und insbesondere mit den erwähnten Vorbehalten.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen: 27. September.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN.

78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart vom 16. bis 22. September 1906.

Bericht von *H. Grossmann.*

(Fortsetzung von S. 778.)

Schröter-Bonn: **Derivate des wahren Antranils.** Die von verschiedenen Forschern beschriebenen, meist aus Acylanthranilsäuren erhaltenen Acylanthranile

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ N - COR\end{matrix}\right.$$

haben wahrscheinlich nicht diese Konstitution, sondern sind als Methoxacylderivate der Formel:

$$C_6O_4\left\langle\begin{matrix}N = CR\\ |\\ CO - O\end{matrix}\right.$$

aufzufassen, wofür ihre leichte Spaltbarkeit durch Wasser und andere Reaktionen sprechen. Dagegen spaltet sich Benzolsulfonanthranil erst nach längerem Kochen mit etwa 20% $NaOH$ zu Benzolsulfonanthranilsäure. Die Additionsverbindung Benzolsulfonanthranil-Chloroform entspricht der Formel:

$$\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NSO_2C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\right)_3 \cdot CHCl_3,$$

während die chloroformfreie Substanz bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung im Phenol die Formel:

$$\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NSO_2C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\right)_2$$

ergab.

Professor A. Bucherer-Dresden: **Ueber die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf organische Verbindungen.** Die Ester der schwefligen Säure haben neuerdings grosses Interesse in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht erregt. Sie entstehen in der aliphatischen Reihe durch Einwirkung von SO_2 auf Alkoholate. Auch die Aldehydbisulfite, insbesondere das Formaldehydbisulfit werden neuerdings als esterhaltige Derivate der schwefligen Säure aufgefasst. Die vom Vortragenden entdeckten Ester der aromatischen Alkohole entstehen durch die Einwirkung wässeriger Bisulfitlösungen auf aromatische Amine und Alkohole und sind wesentlich beständiger als die Derivate der Fettreihe, jedoch erfolgt auch hier leicht die Ueberführung in die entsprechenden Amine und in die aromatischen Alkohole nach dem Schema:

$$ROH \underset{+\text{ Alkali}}{\overset{+\text{ Bisulfit}}{\rightleftarrows}} \text{Schwefligsäureester } (RO \cdot SO_2 \cdot Me) \underset{\text{Bisulfit}}{\overset{+\text{ Ammoniak}}{\rightleftarrows}} R \cdot NH_2.$$

Es liegt also eine umkehrbare Reaktion vor, die besonders in der Naphtalinreihe (z. B. bei 1,4 Naphtylamin ⟶ 1,4 Naphtolsulfonsäure und β-Naphtol ⟶ Naphtylamin technisch verwendet wurde. Jedenfalls lassen sich die Sulfite bei der organischen Synthese in weitgehendem Maasse anwenden, so z. B. zur Darstellung von primären und sekundären aliphatischen Aminen, wie der Verfasser in Gemeinschaft mit F. Seyde beim Monobenzylamin, das aus Benzylchlorid erhalten wurde, gefunden hat.

Nach einem Hinweis auf die ausserordentlich mannigfaltige Anwendbarkeit der Sulfitreaktionen bei Konstitutionsbestimmungen schliesst der Verf., indem er den Nutzen hervorhebt, den er sich von jenen Reaktionen insbesondere bei der Erforschung der Eiweisskörper und den stickstoffhaltigen Verbindungen der Melasse verspricht. Die eigenartigen, sozusagen katalytischen Wirkungen der schwefligen Säure aber legten den Gedanken nahe, analoge Vorgänge wie die Sulfitreaktionen — jedoch gebunden an die nahe ver-

wandte Kohlensäure — bei den verwickelten Synthesen des Pflanzenreiches in Betracht zu ziehen.

Professor Ruff-Danzig: **Ueber Fluoride des Antimons, Wolframs und Molybdäns.**

Der Vortragende berichtete über die Fortsetzung seiner gemeinschaftlich mit Plato und Graf durchgeführten Untersuchung des Antimonpentafluorids, dessen Darstellungsverfahren erneut durchgearbeitet und dessen chemische Eigenschaften weiter untersucht wurden. SbF verbindet sich mit den Halogenen und Schwefel. Die Additionsfähigkeit nimmt zu in der Reihe Cl, I, S. Es vereinigt sich ferner mit Antimontrichlorid zu beständigen Doppelverbindungen, bildet mit Ammoniak unter Austritt von HFl eine Verbindung der Zusammensetzung $Sb_2Fl_8(NH_3)_3$ mit Wasser $SbFl_5, 2H_2O'$. Bei der Untersuchung der Reaktion mit Arsentrifluorid wurde die Bildung von Arsenpentafluorid, sobald Brom hinzugesetzt wurde, beobachtet. Unter den verschiedensten doppelten Umsetzungen, welche näher untersucht wurden, beansprucht diejenigen mit Wolframhexachlorid besonderes Interesse; sie lieferte in glattester Weise reines Wolframhexafluorid.

Am Wolframhexafluorid, von dem auch noch andere Bildungsweisen beobachtet wurden, wurden gemeinschaftlich mit den Herren Eisner und Heller die physikalischen Konstanten exakt ermittelt; dann wurde Wolframoxytetrafluorid dargestellt und näher charakterisiert und auch die Bildung von Wolframoxydifluorid WO_2Fl_2 beobachtet.

Die Darstellung eines reinen Molybdänhexafluorids gelang nicht; das einzige in reiner Form isolierbare Reaktionsprodukt der verschiedensten in dieser Absicht unternommenen Versuche war stets $MoOF_4$, das eine Reihe recht interessanter Umsetzungen zeigte, und ebenso, wie das Molybdänhexafluorid $MoFl_6$ näher untersucht wurde. Molybdänhexafluorid lässt sich ohne grosse Schwierigkeiten auch nicht aus elementarem Fluor und Molybdän gewinnen. Als Endprodukte der Reaktion wurden selbst bei möglichstem Ausschluss des atmosphärischen Sauerstoffes den Analysen zufolge im günstigsten Fall ein Gemisch von Molybdänoxytetrafluorid und Molybdänhexafluorid mit etwa 30% Ausbeute erhalten. Nach den Eigenschaften dieses zu urteilen, ist das Molybdänhexafluorid keinesfalls eine gasförmige, sondern eine erst über 100° flüchtige Verbindung. Der Sauerstoff des Gemisches stammte aus dem nach Moissans Verfahren hergestellten Fluor.

Professor Wislicenus-Tübingen: **Ueber Desmotropie-Erscheinungen beim Formylphenylessigester.**

In nicht dissociierenden Lösungsmitteln ist häufiger die Enolform, in dissociierenden die Aldolform die beständigere. Eine methylalkoholische und eine benzolische Lösung geben, nachdem durch entsprechenden Zusatz des anderen Lösungsmittels die Lösungen gleich sind, trotzdem verschiedene Reaktionen mit fuchsinschwefliger Säure, wobei sich die ursprünglich methylalkoholische Lösung rascher blau färbt, während nach längerer Zeit beide Lösungen wieder gleich sind.

Ausser dem flüssigen α-Ester gibt es noch drei feste Formen, β-Fp 70°, γ-Fp 100 bis 102°, δ-Fp 50°. Die verschiedenen Formen lassen sich durch Erwärmung umlagern. Sie geben im Gegensatz zur α-Form keine Eisenchloridreaktion. Es ist noch nicht sicher, ob alle diese Körper als selbständige Formen aufgefasst werden dürfen. Vielleicht lassen sich die Umlagerungen durch Uebergang der Enolformen, über die Aldolformen zu geometrischen Isomeren auffassen. Dann wäre der Schmelzpunkt der Verbindungen zugleich auch ein Umwandlungspunkt.

Professor H. Meyer-Prag: **Zur Kenntnis der Säureamidbildung.**

Ammoniak reagiert nicht stets auf Säureester. So tritt z. B. keine Reaktion ein bei Verbindungen, welche ein C-Atom an der Estergruppe besitzen, das mit $3C$-Atomen verbunden ist. Auch beim Eintritt sauerstoffhaltiger Reste treten solche Reaktionsbehinderungen ein. Beim Acetessigester, beim Malonsäureester u. a. reagieren die Dimethyl-, Methyläthyl- und Methylpropylverbindungen, nicht dagegen die Diäthylverbindungen. Es liegt hier ein Fall vor, dass der Ersatz eines Methyl- durch einen Aethylrest, nicht, wie sonst, den chemischen Charakter einer Verbindung bedeutend beeinflusst.

Schmidt-Stuttgart: **Ueber Tautomerie-Erscheinungen beim Phenanthrenchinonmonoxin und seinen Substitutionsprodukten.**

Phenanthrenchinonmonoxin könnte in zwei Formen auftreten:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C = NOH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C = O \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C - NO \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - C - OH \end{array}$$

Für beide Formeln sprechen eine Reihe von Reaktionen. Auch die Homologen desselben zeigen ähnliche Tautomerie-Erscheinungen. So ist es z. B. beim 2-Brom 5-Nitrophenanthrenchinon gelungen, das Oxim vom Typus I in die Nitrosoverbindung umzuwandeln. Hier liegt ein gewisser Gegensatz zu den von Hantzsch untersuchten Nitrosophenolen.

In der Diskussion sprach A. Hantzsch-Leipzig.

O. Hesse-Feuerbach: **Ueber die Säuren der Urceolaria scruposa.**

Diese Flechtenspezies tritt nach Körber in vier Varietäten (vulgaris, arenaria, bryophila und gypsacea) auf, in denen Hesse durchaus Lecanorsäure fand, ausserdem in der vulgaris noch eine kleine Menge Atranorin. In der vulgaris soll nach Weigelt Patellarsäure enthalten sein, nach Zopf Diploschistessäure, die beide im Gegensatz zur Lecanorsäure sich mit Barythydrat blau färben. Zopf behauptete unlängst, Hesse habe Diploschistessäure vor sich gehabt, dieselbe nicht genügend gereinigt und sie in dieser Form für Lecanorsäure angesprochen. Ja, sogar die Sordidasäure, die Hesse anfänglich in dieser Flechte beobachtete und später für orsellinsäurehaltige Lecanorsäure erklärte, sei nichts anderes als Zopfs Diploschistessäure gewesen. Hesse zeigt nun, dass seine Beobachtungen vollkommen richtig sind und erklärt die Diploschistessäure von Zopf als ein Gemenge von Lecanorsäure mit einer Säure, die sich mit Baryt-, Strontian- oder Kalkhydrat blau färbt und deren Trennung am besten mit Kalkhydrat erreicht wird. Die Diploschistessäure ist somit in der chemischen Literatur zu streichen. Auch die Patellarsäure hält Hesse für lecanorsäurehaltig, jedoch behält sich derselbe noch weitere Mitteilung über diese Säure vor.

Ferner ergänzte derselbe Vortragende in der Sektion für Agrikulturchemie einen Vortrag von Nosseler-Amani über das **Biologisch-landwirtschaftliche Institut in Amani** (Deutsch-Ostafrika). Er teilte mit, er habe verschiedene Produkte u. s. w. von diesem Institut in der mit der Naturforscherversammlung verbundenen Ausstellung ausgestellt, die ihm extra für diese Ausstellung von dem genannten Institut zugekommen seien, nämlich zwei Herbar-Exemplare von Cinchonen, drei Proben von Chinarinden, zwei Proben von Kautschuk, eine Probe Ingwer und eine Probe von Kampferöl und dem daraus abgeschiedenen Kampfer. Hesse habe zwei Proben der Chinarinden untersucht und dieselben den besten Chinarinden von

Java gleich gefunden, soweit Hybride in Betracht kommen. Diese lufttrockenen Rinden gaben 6,80, bezw. 6,48 % Chininsulfat bei einem Gesamtalkaloïdgehalt von 6,93, bezw. 6,76 %. Die aus diesen Rinden in Feuerbach dargestellten Präparate: Chininsulfat, Chininchlorhydrat, Conchinin, Chinamin und Cinchoninchlorhydrat seien, wie die direkt von Amani erhaltenen Gegenstände in der Abteilung von „Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co." ausgestellt, und erbot sich Hesse, an jener Stelle weitere Erklärung dazu zu geben, was auch im Laufe des Tages (18. September) wiederholt vor grösseren Kreisen geschah. Hesse betonte dabei ganz besonders, dass das Institut Amani mit diesen Proben einen grossen Erfolg dokumentiere, zu dem sich Deutschland nur gratulieren könne.

Dr. Bauer-Stuttgart: **Ueber die Addition von Brom an Aethylenbindung.**

Die Fähigkeit der Aethylenverbindungen, Brom zu addieren, ist eine verschiedene und wird durch die negativierende Wirkung bestimmter Atomgruppen beeinflusst, wie der Vortragende früher schon ausgeführt hat. Diese diesbezüglichen Untersuchungen gaben nun den Anlass, die Bromaddition zeitlich zu verfolgen, wie es in einzelnen Fällen von anderer Seite schon geschehen ist. In Uebereinstimmung mit diesen Angaben wurde beim Stilben in Chloroformlösung und beim Methylstilben in Tetrachlorkohlenstofflösung die Reaktion als dimolekular gefunden. Auffallend ist, dass die Reaktion in den ersten Zeiten grosse Schwankungen zeigt, erst von 40 bis 50 Minuten an ergeben sich gute Werte.

Anders gestaltet sich die Sache aber bei dem α-Phenylzimmtsäurenitril und seinen Derivaten. Hier tritt ein Gleichgewichtszustand ein, welcher von der Belichtung und Konzentration wesentlich beeinflusst wird. Es ist dies auch zu erwarten, da diese Verbindungen an und für sich sehr unbeständige Bromide bilden, welche ihr Brom leicht wieder abgeben. Beim α-Phenylzimmtsäurenitril tritt bei einer Verdünnung $v = 200$, $T = 30^0$ ein Gleichgewicht ein, wenn 16,5 % Brom zur Dibromidbildung verbraucht sind, und anderseits spaltet das unter gewissen Bedingungen leicht erhältliche Dibromid in Tetrachlorkohlenstofflösung unter denselben Bedingungen so viel Brom ab, bis ein Gleichgewicht eingetreten ist, bei dem noch 14,3 % Dibromid zugegen ist. Der Reaktionsverlauf ist aber nicht gleichmässig, es scheinen katalytische Einflüsse mitzuspielen (Tabelle 1). Die Einwirkung des Lichtes wurde beim α-Phenyl-o-nitrozimmtsäurenitril genauer untersucht. Dieses Nitril addiert im Dunkeln nur sehr wenig Brom (4 %) (Tabelle 2). Es ist aber aus der Tabelle zu sehen, dass das Licht das Gleichgewicht zu Gunsten des Dibromids verschiebt, da bedeutend mehr Brom zur Dibromidbildung verbraucht wird. Wirksam sind nur die Strahlen, welche der linken Seite des Spektrums angehören, da durch ein braunes Glas die Wirkung nicht aufgehoben wird.

Die Konzentration kommt insofern in Betracht, als in verdünnterer Lösung nicht soviel Brom addiert wird, beim α-Phenylzimmtsäurenitril $v = 400$, $T = 30^0$ nur 9 %. Es ergaben sich somit für das α-Phenylzimmtsäurenitril und seinem o-Nitroderivat folgende Gleichgewichtskonstanten:

α-Phenylzimmtsäurenitril:

I. Addition. $v = 200$, $k = 0{,}02112$,
$v = 400$, $k = 0{,}023003$,

II. Dissociation. $v = 200$, $k = 0{,}02567$,

o-Nitroderivat:

Addition. $v = 200$, $k = 0{,}1152$.

Der Einfluss des Substituenten auf die Grösse der Konstanten tritt augenfällig zu Tage; es wird zur Zeit die Wirkungsfähigkeit weiterer Substituenten untersucht.

Tabelle 1.

Addition von α-Phenylzimmtsäurenitril und Brom, äquimolekulare Mengen: $v = 200$, $T = 30^0$		Dissociation des Dibromids $v = 200$, $T = 30^0$	
Zeit in Stunden	Zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht ccm	Zeit in Stunden	Zu 10° der Lösung wurden Thiosulfat verbraucht ccm
0,6	9,85	18	2,01
25	8,8	23	2,26
50	8,6	47	3,2
75	8,45	71	6,1
98	8,45	95	7,73
122	8,35	119	8,57
146	8,3	143	8,57
198	8,25	167	8,57
336	8,35	191	8,57

Tabelle 2.
o-Nitroderivat.

	Zeit in Stunden	Verbrauchtes Thiosulfat zu 10 ccm
dunkel	1	9,8
	5	9,6
	25	9,5
	73	9,6
	245	9,62
belichtet	24	7,3
	48	6,8
	72	6,6

Ziegler-Genf: **Ueber eine wichtige Verbesserung des periodischen Systemes der Elemente.**

Er schlägt auf Grund der absoluten Einheit der Substanz eine andere Anordnung des Systemes vor, und zwar durch kreisförmige Anordnung von 16 Gruppen in je acht Elementen.

Dr. Mayer-Karlsruhe: **Ueber Synthesen von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff.**

Veranlasst durch die Untersuchungen von Sabatier und Senderens über die Verwendung von Ni, Co, Fe u. s. w. als Katalysatoren zur Reduktion von Gasen, hat der Vortragende in Gemeinschaft mit den Herren Häusling und Pott eine Reihe von Patenten auf ihre wissenschaftliche Grundlage untersucht. Die Katalysatoren Ni, Co und Fe wurden auf Tonscherben benutzt und stets auf gleiche Weise dargestellt. Die Untersuchung erstreckte sich auf die drei Gleichgewichte:

$$\text{I. } 2CO \rightleftarrows CO_2 + C,$$
$$\text{II. } CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O,$$
$$\text{III. } CO + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O.$$

Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten der Wärmetönung des Prozesses und der Kenntnis der spezifischen Wärme lässt sich das Gleichgewicht für beliebige Temperatur berechnen. Der Zerfall des CO, der bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintritt, wird durch die katalytisch wirkenden Metalle schon bei 180^0 bemerkbar, sie ist quantitativ bei 300^0. Da jedoch im Sinne der Gleichung IV

$$C + 2H_2 = CH_4$$

mehr Wasserstoff bei der Reduktion verbraucht wurde, als die Theorie vorhersehen liess, wurde CO über Ni geleitet, bis das Metall mit Kohlenstoff überzogen war. Dann lässt sich unter Umständen (die Ausbeuten

hängen ab von der Gasgeschwindigkeit, der Temperatur, dem Partialdruck der Gase und der Beschaffenheit der Katalysatoren) der gesamte abgeschiedene Kohlenstoff in Methan überführen. Verschiedene Kohlenstoffarten zeigen jedoch Unterschiede in der Ausbeute. Bei der Verwendung von Calciumhydrür, welches zur Prüfung der Frage angewandt wurde, ob bei der Wasserstoffübertragung sich intermediäre Metallhydrüre bildeten, nahm die Ausbeute an Methan in steigender Temperatur ab. Bei Verwendung von Eisen tritt die Einwirkung von CO auf Eisen unter Bildung von FeO erst bei 645°, also bei höherer Temperatur ein.

Wenn man das Methangleichgewicht $C + 2H$ bei noch höherer Temperatur bestimmen könnte, so liesse sich für jede Temperatur die Zusammensetzung berechnen. Man hätte dann zugleich durch das Methan und Wasserglasgleichgewicht die Mittel, die Gleichgewichte der Reaktionen II und III rechnerisch zu ermitteln.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Compt. rend. 142, 575—577. H. Pecheux. Nature de la décomposition d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre par quelques alliages de l'aluminium (**$CuSO_4$-Zersetzung durch Al-Legierungen**). Verf. hat angefeilte Legierungen von 88 bis 94 % Al und 12 bis 6 % Bi, von 85 bis 66 % Al und 15 bis 34 % Mg und von $ZnAl$ in $CuSO_4$-Lösungen getaucht und H_2-Entwicklung neben Cu-Abscheidung beobachtet. Unangefeilte Legierungen zersetzen sehr schwach, poliertes Al so gut wie gar nicht. Die erste Legierung gab z. B. 48 ccm H_2 und 0,85 g Cu, in der Lösung fand sich $Al_2(SO_4)_3$ und $Bi_2(SO_4)_3$. Verf. glaubt, dass das Al der Legierung zunächst H_2 entwickelt und von diesem ein Teil Cu fällt, während Bi nur Cu fällt. Des Verf. entsprechend aufgestellte Reaktionsgleichungen entbehren aber jeden Beweises sowie auch der Wahrscheinlichkeit. Bei der Al-Mg-Legierung wird so viel H_2 entwickelt, als dem aufgelösten Mg entspricht, so dass die Wasserzersetzung nur diesem zu verdanken zu sein scheint, während das Cu von dem Al gefällt wird. Demnach würden die Reaktionsgleichungen sein

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$
$$3CuSO_4 + 2Al = Al_2(SO_4)_3 + Cu.$$

Dies ist jedenfalls eine merkwürdige Erscheinung, die weitere Erforschung lohnt. Eine nicht angefeilte Legierung überzieht sich bald mit einem festen schützenden Cu-Ueberzug. Die $ZnAl$-Legierung gibt H_2 und Cu, doch hört die Abscheidung bald auf, da das Metall sich mit einem schützenden Ueberzug von Al_2O_3 bedeckt. H. D.

ib., 626—629. Charles Nordmann. Sur les forces électromotrices de **contact** entre métaux et liquides et sur un perfectionnement de l'**ionographe**. Verf. hat einen Ionenzähler konstruiert (Comt. rend. **140**, 430), bei dem eine leitende Flüssigkeit aus einem Metallbehälter ausfliesst. Wenn nun ein Elektrometer mit dem Metallbehälter verbunden ist, aus dem die Flüssigkeit, z. B. $MgSO_4$-Lösung, tropfenweise abfliesst, so zeigt die Elektrometernadel einen langsam bis zu einem konstanten Endwert fortschreitenden Ausschlag, auf dem sie stehen bleibt, solange die Flüssigkeit tropft. Der Ausschlag ändert sich mit der Natur der Flüssigkeit und des Metalles des Behälters. Die Erscheinung führt zu einer einfachen Methode zur Bestimmung der EMK zwischen Metall und Flüssigkeit. Aus dem Behälter M möge eine Flüssigkeit L mit konstanter Geschwindigkeit abtropfen, und zwar n Tropfen pro Sekunde mit dem Radius r; ε möge die Potentialdifferenz an der Grenze M/L sein. Ist M erst mit der Erde verbunden, dann isoliert, so hat der erste Tropfen das Potential $-\varepsilon$, trägt eine Ladung $-\varepsilon r$ und lässt eine solche von $+\varepsilon r$ im Behälter zurück. Ist nach irgend einer Zeit E das Potential des isolierten Systems, das die Kapazität C hat, so erhält man

$$CdE = -(E - \varepsilon)nr\,dt$$

integriert:

$$E = \varepsilon\left(1 - e^{-\frac{nrt}{C}}\right).$$

Nach kurzer Zeit ist $E = \varepsilon$, d. h. die Nadel des mit dem isolierten Behälter verbundenen Elektrometers geht schnell und asymptotisch bis zu einem Maximalausschlag, der das Potential M/L misst und unabhängig ist von der Kapazität des Systems und der Tropfgeschwindigkeit. Bei der Benutzung einer solchen Anordnung als Ionograph muss die Aenderung der Oberfläche der Flüssigkeit vermieden werden.

Fig. 293.

Verf. benutzte deshalb folgende Anordnung (Fig. 293). Ein Gefäss A enthält einen Ansatz B, aus dem pro Sekunde n Tropfen mit dem Radius r ausfliessen. Von der Flüssigkeit in B aus geht ein Pt-Draht zur Erde. Die Tropfen fallen in D, dessen Abflussrohr so ausgeglichen ist, dass ebenso viel Tropfen n (von demselben Radius r) nach F hin austropfen. D ist von einem isolierten Träger getragen und hat Verbindung mit dem Elektrometer. D besteht aus Pt, so dass es die dem Potential Pt/Flüssigkeit entsprechende Ladung aufnimmt. H. D.

ib., 673—677. Henri Moissan. Sur la destillation du **titane** et sur la température du Soleil. Verf. ist es gelungen, auch das Titan zu destillieren. Mit 1000 Amp. und 55 Volt hat er von 300 g C-haltigen Titans (3,2 % C) 110 g abdestilliert. Das Destillat zeigte dieselben Eigenschaften wie geschmolzenes Titan. Da es gelungen ist, mit dem elektrischen Strom alle einfachen Stoffe und Verbindungen, die auf der Erdoberfläche vorkommen, zu verdampfen, da ferner nach Violle die Temperatur des Lichtbogens nicht höher als 3500° ist, und da die Sonne einen festen oder flüssigen Kern hat, so ist daraus zu schliessen, dass die Sonnentemperatur 3500° nicht

übersteigt. Die bisherigen Angaben schwanken bekanntlich zwischen 1500 und 10000000°. Allerdings sind die Druckverhältnisse auf der Sonne andere wie auf der Erde, aber wahrscheinlich liegt die wahre Sonnentemperatur zwischen 3000° (Violle) und 6590° (Wilson), und zwar näher dem ersteren Wert.
H. D.

Ib., 779—781. Jules Amar. Osmose gazeuse à travers une membrane colloïdale. Verf. fand, dass CO_2 durch Schweinsblase diffundiert, und zwar desto leichter, je feuchter sie ist. Eine H_2SO_4 enthaltende Schweinsblase lässt kein CO_2 durch. Völlig trockene Kolloïde scheinen also undurchlässig für Gase zu sein.

Ib., 785—787. G. Urbain. Sur l'isolement et sur les divers caractères atomiques du **dysprosium.** Durch jahrelange fraktionierende Arbeit gelang es Verf. etwa 50 g einer Erde zu isolieren, deren Spektrum so konstant ist, dass an der Elementnatur nicht zu zweifeln ist. Das Oxyd ist weiss, die Salze hellgrün, Atomgewicht $Dy = 162{,}49$, Löslichkeit der Salze, Basizität u. s. w. reiht es zwischen Terbium und Holmium ein. Verf. glaubt, dass die von anderen Forschern gemutmaassten Elemente Z_γ (Boisbaudran), Δ (Demarçay), X_2 (Exner und Haschek), Z_α (Boisbaudran) und G_ϑ (W. Crookes) mit dem Dysprosium identisch sind. H. D.

Ib., 788—789. Georges F. Jaubert. Sur la préparation industrielle de l'hydrure de calcium **(Calciumhydrid).** Calcium absorbiert nach Moissan viel Wasserstoff, der mit Wasser wieder abgegeben wird

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

Die technische Anwendung des CaH_2 setzt zunächst die elektrolytische Darstellung des Ca aus $CaCl_2$ (100 kg Ca in 24 Stunden mit 20 Volt und 7500 Amp. = 150 Kilowatt), dann die Erhitzung des Ca im H_2-Strom auf hohe Temperatur voraus. Das industrielle CaH_2 bildet eine poröse Masse, unregelmässige Stücke, weiss oder grau; seine Härte ist beträchtlich. Es ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, zersetzt sich aber wie CaC_2 mit Wasser sofort. 1 kg CaH_2 entwickelt mit Wasser etwa 1 cbm reinen H_2; das Hydrid ist für die Luftschiffahrt bestimmt. H. D.

Ib., 796—798. E. Fouard. Sur l'action catalytique exercée par les sels alcalins et alcalinoterreux dans la fixation de l'oxygène de l'air par les solutions de polyphénols. Polyphenole absorbieren O, und die Absorption wird durch Gegenwart von Metallsalzen katalytisch beschleunigt. Verf. fand, dass die beschleunigende Wirkung in der Reihenfolge $NaCl$, $MnCl_2$, $CaCl_2$, KCl, $BaCl_2$, $LiCl$, $SrCl_2$ abnimmt; die wirksamsten Metalle Na, Mn, Ca und K bilden bekanntlich die vorwiegendsten anorganischen Bestandteile der lebenden Wesen. H. D.

Ib., 819—823. Ch. Bonchard und Balthazard. Action de l'émanation du **radium** sur les **bactéries** chromogènes. Nach Dorn, Baumann und Valentiner werden eine Reihe von Krankheitserregern, wie Diphtherie-, Typhus- und Cholerabazillus, durch Emanation abgetötet. Verf. fand, dass auch einige Farbstoff erzeugende Bakterien, z. B. die Bacilli prodigiosus fluorescens und pyrocyaneus ihr Vermögen, Farbstoff zu erzeugen, durch Ra-Bestrahlung mehr oder weniger leicht einbüssen, auch durch lange Einwirkung gänzlich im Wachstum gehindert werden.
H. D.

Ib., 833—836. Ch. Eug. Guye. Sur la valeur numérique la plus probable du rapport ε/μ_0 de la charge à la masse d'électron dans les rayons cathodiques. Der Wert Ladung/Masse ergibt sich aus der magnetischen Ablenkung zu $1{,}885 \cdot 10^7$. Für unendlich kleine Ablenkung erhält man durch Extrapolation nach Simon $1{,}892 \cdot 10^7$. Die Versuche Kaufmanns über die Elektronen des Ra haben zu dem extrapolierten Werte $\varepsilon/\mu_0 = 1{,}775 \pm 0{,}059$ geführt, und wenn man nur die besten Kurven auswählt $\varepsilon/\mu_0 = 1{,}858 \cdot 10^7$. Verf. zeigt, dass man die Gleichung, die die Funktion zwischen ε/μ und der Ablenkung angibt,

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2U}{H_2 \rho}.$$

(U Potential der Entladung, H magnetisches Feld, das die Ablenkung bewirkt, ρ Radius der erzeugten Wegkrümmung) bei der Messung von Simon mit 0,9928 multiplizieren muss, da die μ-Werte in beiden Versuchsreihen nicht als gleich einzusetzen sind; denn die Geschwindigkeiten der Elektronen sind nicht genügend klein. Bringt man die Korrektion an, so erhält man aus den Messungen Simons die Zahl $1{,}878 \cdot 10^7$, also bessere Uebereinstimmung mit derjenigen von Kaufmann. Das ist stützend für die Hypothese, dass die Elektronen von Kathodenstrahlen und von β-Strahlen des Ra identisch sind. H. D.

Ib., 838—840. V. Thomas. Sur les combinaisons halogénées du thallium. Verf. hat eine Anzahl von **Wärmetönungen** bestimmt. H. D.

Ib., 872—874. Jules Amar. **Osmose** gazeuse à travers une **membrane colloïdale.** Verf. hat bei weiterer Ausdehnung seiner Versuche (vorige Spalte) gefunden, dass auch trockene Kolloïde bei höherem CO_2-Druck durchlässig werden, und zwar um so mehr, je höher der Druck.

Ib., 883—885. F. Dienert. Sur la **radioactivité** des sources potables. Verf. hat seine Versuche fortgesetzt. Anscheinend ist die Aktivität von Quellwässern stets grösser, wenn sie tonigen Schichten entstammen. Ra liess sich nirgends finden; wenn man das Wasser von Emanation befreit, so bleibt es inaktiv. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Quellwasser hängt mit dem Emanationsgehalt nicht zusammen, was auch nicht zu erwarten war, da es sich nicht um reines Wasser handelt und die Leitfähigkeit sich mit dem Salzgehalt der Quellen mehr ändert, als Emanation bewirken könnte. H. D.

Ib., 954—957. Michel Végounow. La **diffusion** des solutions et les poids moléculaires. Verf. hat die Beziehung zwischen Diffusionskonstante K und Diffusionsgeschwindigkeit v noch einmal geprüft. Röhren von 15 cm Höhe und 8 bis 10 cm Weite wurden mit zehnprozentiger Gelatine gefüllt, in die Lösungen getaucht und die nach einer bestimmten Zeit t erreichte Höhe des Salzes in der Gelatine gemessen. Zunächst ergab sich für äquimolare Lösungen Konstanz des Wertes K/v, und zwar 0,1 für normale Lösungen von $NaCl$, NH_4Cl und $BaCl_2$. Wenn die Konzentration sich in geometrischer Reihenfolge ändert, so ändert sich die Diffusion in arithmetrischer Progression. Umgekehrt kann man aus den Diffusionsgeschwindigkeiten das Molekulargewicht berechnen. H. D.

Ib., 957—959. G. Urbain. Poids atomique et spectre d'étincelle du **terbium.** Bestimmung des Wassergehaltes von $Tb_2(SO_4)_3 8H_2O$ gab als Mittel von fünf Bestimmungen 159,22. Verf. fand im Funkenspektrum sechs sehr kräftige Linien, ausserdem elf starke, sechs mittelstarke und 14 schwächere. H. D.

Ib., 1082—1084. P. Boizard. Sur la conductibilité du sulfate d'ammoniaque dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau. Wenn man $(NH_4)_2SO_4$ in Schwefelsäurelösungen löst, so wird die Leitfähigkeit je nach dem H_2SO_4-Gehalt manchmal erhöht und manchmal erniedrigt. Fügt man 1 g $(NH_4)_2SO_4$ zu 100 g der H_2SO_4, so wird die Leitfähigkeit zwischen 1,8 und 95% H_2SO_4 er-

niedrigt, zwischen 100 bis 95% und 1,8 bis 0% erhöht. Ist λ die Leitfähigkeit der einprozentigen $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und λs die der reinen H_2SO_4-Lösung, so ist:

% H_2SO_4	λ/λs	% H_2SO_4	λ/λs	% H_2SO_4	λ/λs
97,5	1,045	50	0,9885	2,30	0,988
94,5	0,996	40	0,989	1,43	1,0107
91,6	0,975	25	0,9883	1,16	1,0370
87,8	0,964	20	0,9881	0,77	1,122
84,5	0,969	15	0,9878	0,58	1,192
80	0,976	10	0,985	0,51	1,234
73	0,983	5	0,982	0,235	1,730
57	0,987	3	0,986		

(Dass der Wert von λ/λs bei sehr hohen Konzentrationen > 1 ist, ist wegen der geringen Leitfähigkeit sehr verdünnter Lösungen von H_2O in H_2SO_4 und von H_2SO_4 in H_2O selbstverständlich. Bei 84,5% müsste eigentlich ein Maximum auftreten, weil in der der Formel $H_2SO_4H_2O$ entsprechenden H_2SO_4-Lösung die Leitfähigkeit ein Minimum durchläuft. Ref.) Die Differenz der Leitfähigkeiten von $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und einer H_2SO_4-Lösung ändert sich mit der Sulfatkonzentration. Bei Lösungen mit über 3% H_2SO_4 ist die Differenz der Leitfähigkeiten und die Sulfatkonzentration proportional, solange letztere nicht 1 bis 2% überschreitet; bei höheren Sulfatkonzentrationen ändert sich die Leitfähigkeitsdifferenz weniger schnell als die Konzentration, wenn die Lösungen weniger leiten als die Lösungsmittel (mit „Lösungsmittel" seien hier und im folgenden stets die H_2SO_4-Lösungen bezeichnet). Bei Lösungsmitteln von nahe 2% H_2SO_4 leitete die Lösung, wie selbstverständlich ist, bei hohen Sulfatkonzentrationen besser als das Lösungsmittel, bei niedrigerer Sulfatkonzentration schlechter. Die Zusammensetzung, wo der Einfluss des $(NH_4)_2SO_4$-Zusatzes durch Null geht, hängt also, wie ebenfalls selbstverständlich ist, von der Konzentration des Lösungsmittels ab. Bei Lösungsmitteln unter 1% H_2SO_4 steigt das Verhältnis der Leitfähigkeiten zunächst schneller als die Sulfatkonzentration, dann langsamer. Der Wendepunkt hängt vom H_2SO_4-Gehalt des Lösungsmittels ab. Der Temperatureinfluss ist verschieden. Bei Lösungsmitteln von 25 bis 95% H_2SO_4 nähert sich der Quotient λ/λs mit wachsender Temperatur der Einheit. Eine Lösung von 1,48% $(NH_4)_2SO_4$ in dem Hydrat $H_2SO_4H_2O$ gibt Werte für λ/λs, die zwischen 8 und 135° fortwährend wachsen, ohne zur Einheit zu gelangen, und es scheint, dass ein Grenzwert, > 1, existiert, den die Lösung nicht überschreitet. Bei Lösungen von 25 bis 3% und 0,6 bis 0% H_2SO_4 hat die Temperatur einen entgegengesetzten Effekt, die Temperaturerhöhung entfernt den Wert λ/λs von der Einheit. In der Nähe von 2% treten beide Temperatureffekte auf, je nach der Sulfatkonzentration. Aehnliches beobachtet man, wenn folgende Salze und Säuren in H_2SO_4-Lösungen gelöst werden: Sulfate, Bisulfate, HNO_3, H_3PO_4, H_3BO_3, Essig-, Benzoë-, Bernstein-, Weinsäure u. s. w. ferner $KMnO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $NaCl$, KNO_3, $NaCH_3COO$ u. s. w. Auch findet man ähnliches bei Lösungen von HNO_3 und H_3PO_4 als Lösungsmittel. Bei Mischungen von Wasser mit Essig- und Ameisensäure erhält man durch Auflösung verschiedener Salze stets (wie zu erwarten war) besser leitende Lösungen. Verf. will die theoretische Deutung der Versuche später geben. H. D.

Ib., 1187—1189. André Broca und S. Turchini. Résistance des électrolytes pour les courants de haute fréquence. Verf. haben früher gefunden, dass die Theorie von Lord Kelvin über den Widerstand cylindrischer Leiter für Wechselstrom von hoher Frequenz bei Metallen nicht mit dem Experiment harmoniert. Verff. versuchten deshalb die Bestätigung mit H_2SO_4-Lösungen, die sich in einem Cylinder von 6 cm Durchmesser und 10 cm Länge befanden. Das verwendete Hitzdrahtgalvanometer wurde mit dem Elektrodynamometer geeicht. Gemessen wurde die wahre Stromstärke und die Erwärmung, die der Strom in einer Minute im Leiter erzeugt. Die letztere wurde mit der Erwärmung verglichen, die ein Wechselstrom von 42 Perioden und von gleicher wahrer Stromstärke erzeugt. Das Verhältnis der Wärmeerzeugung gibt die Widerstände, die bekanntlich für kleine Wechselzahl gleich denjenigen für Gleichstrom sind. Die Elektroden bestanden aus Pt, die Wärmeentwicklung wurde durch die Steighöhe in einem seitlichen Standrohr gemessen. Dass keine Elektrolysenerscheinungen störten, zeigte sich darin, dass $CuSO_4$ mit Pt- oder Cu-Elektroden völlig identische Werte gaben. Rf sei der Widerstand bei hoher, Rc bei kleiner Frequenz; dann ist:

Frequenz 0,1 n. H_2SO_4	Rf/Rc	Frequenz 30% H_2SO_4	Rf/Rc
3 000 000	0,77	3 000 000	0,79
2 000 000	0,9	1 000 000	0,71
500 000	0,8	900 000	0,75
190 000	0,8	500 000	0,71
		190 000	0,71

Die Ströme hoher Frequenz geben also (vorausgesetzt, dass die Messungen keine Fehler enthalten!) eine kleinere Erwärmung als Wechselströme kleiner Frequenz entgegen der Folgerung der Theorie von Kelvin. H. D.

Ib., 1210—1212. C. Matignon und A. Trannoy. **Catalyseurs** oxydants et généralisation de la lampe sanc flamme. Wenn man einen Asbestfaden mit einem Salz der Metalle Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Ce, Ag benetzt, dessen Anion beim Erhitzen unter Oxydbildung zerstört wird, z. B. Nitrate, und den so mit dem Oxyd durchtränkten Faden in eine Atmosphäre eines brennbaren Gases hängt, z. B. in Aetherdampf, so wird die Oxydation des Aethers katalytisch beschleunigt und der Faden gerät ins Glühen. Aether verbrennt dabei unter reichlicher Bildung von Aldehyd:

$$C_2H_5OC_2H_5 + O_2 = 2C_2H_4O + H_2O$$

Ist das Oxyd reduziert, so muss man es an der Luft regenerieren. Mn kann man in Form von MnO_2 sehr gut verwenden. Eine glühende Cu-Spirale, über eine konzentrierte NH_3-Lösung gehalten, glüht und schmilzt schliesslich. Vielleicht entsteht hier intermediär Nitrid. H. D.

Ib. 1367—1379. Berthelot. Recherches sur la synthèse direct de l'acide azotique et des azotates par les éléments, à la température ordinaire (**Salpetersäure und Nitrate**). Die dunklen Entladungen wirken auf strömendes Gas $(N_2 + O_2)$ oder auf in einem geeigneten Apparat (schon früher vom Verf. mehrfach beschrieben) eingeschlossenes Gas im Beisein von Wasser oder Kalilauge unter Salpetersäurebildung. Das Entladegefäss enthielt einen Ansatz mit Hg-Manometer, um die Druckänderungen verfolgen zu können. Dies Gefäss war von Wasser umgeben, das auf der gewünschten Temperatur (zwischen 8° und 80°) konstant gehalten wurde. Durch die Entladungen bildet sich ausschliesslich oder fast ausschliesslich Salpetersäure:

$$N_2 + O_5 + H_2O + \text{aq} = 2HNO_3\ \text{aq},$$

und es entsteht weder NO, noch NH_3 (gleichgültig, ob N_2 oder O_2 im Ueberschuss ist), und zwar geht die Reaktion bis zur Erschöpfung des nicht im Ueberschuss vorhandenen Gases, d. h. **quantitativ**. Gemessen wurde das Volumen der verschwundenen Gase, der Titer der entstehenden HNO_3 und das Volumen des nachher aus der HNO_3 regenerierten NO_2, und zwar gaben die drei Analysenmethoden stets genau gleiche Werte. Stets wurde auch die Abwesenheit von NO und NH_3 festgestellt.

Die Entladungen wurden mit Hilfe einer Induktionsrolle mit Wechselstromentladungen erzeugt, die durch 12 Volt und 26 Amp. („Primärstrom") getrieben wurde. Die Funkenlänge betrug 20 mm, doch wurde dafür gesorgt, dass niemals Funken oder leuchtende Entladungen, sondern nur dunkle Entladungen entstanden. Zuweilen wurde ein Kondensator eingeschaltet. Niemals entstanden nitrose Gase, auch nicht zeitweise. Die Versuche dauerten meist 6 bis 8 Stunden (entsprechend 430 bis 575 Wattstunden Stromverbrauch).

Die Gasmischungen waren entweder 2 Vol N_2 + 5 Volumina O_2, oder $2N + O$ oder Luft $(4N + O)$. Das Wasser wurde in Form von Wasserdampf zugeführt, oft wurde auch Wasser in das Entladegefäss gebracht.

Versuche mit zirkulierendem Gas: Die atmosphärische Luft zirkulierte langsam in „Berthelots Ozonapparat", etwa $^1/_2$ Liter/Stunde bei 10^0 8 Stunden lang. Gesamtmenge $HNO_3 = 0{,}154$ g, pro Stunde 0,0192 g (pro Wattstunde also $\frac{0{,}0192}{72} = 1{,}166 \cdot 10^{-4}$ g, pro Kilowattstunde 0,117 g gegen 134 g, die man mit dem Lichtbogen bei etwa 4000^0 in der Praxis gewinnt). Pro Liter Luft waren 0,0048 g entstanden. Weder NH_3, noch NO entstand. Bei einem zweiten Versuch erhielt Verf. in 8 Stunden 0,202 g HNO_3. Pro Stunde macht das 0,0252 g, pro Liter Luft 0,005 g; bei diesem Versuch war KOH die Absorptionslösung, beim vorigen H_2O. Die Geschwindigkeit der Vereinigung wird also durch Anwesenheit von KOH nicht merklich erhöht. Uebrigens ergibt sich, dass der Sauerstoff hier nur zu etwa 14 % in HNO_3 übergegangen war.

Versuche mit konstantem Gasvolumen. Folgende Versuche wurden gemacht: Mischung $2N + 5O + \text{aq}$: Inhalt des Gefässes 23 ccm bei 13^0, Anfangsdruck 0,5 m Hg, Enddruck nach 6 Stunden 0,07 m, 0,016 g HNO_3, Reaktion fast vollständig. — Dieselbe Mischung: Gegenwart von KOH, Anfangsvolumen 64,6 ccm, Anfangsdruck 0,764 m, $t = 8{,}5^0$, Dauer 14 Stunden, Enddruck 0,09 m, entstanden 0,095 g HNO_3. — Dieselbe Mischung: 80^0, HNO_3 entstand 0,01 g. — Mischung $2N + O$: Wasser, 8^0, 6 Stunden, Anfangsvolumen 53,6 ccm, Endvolumen 28,4 ccm, verschwunden also 25 ccm. — Dieselbe Mischung: Atmosphärendruck, 8 Stunden, Anfangsvolumen 71,3 ccm, Endvolumen 38,3 ccm, O_2 vollkommen verbraucht, 0,052 g HNO_3. — Luft, KOH, Anfangsdruck 0,768 m Hg, $t = 13^0$, Enddruck 0,58 m, wenig O_2 blieb zurück, 0,057 g HNO_3, weder NH_3, noch HNO_2. — Dasselbe mit Wasser: 0,136 g HNO_3. Die Vereinigung in Gegenwart von Wasser bei niedriger Temperatur strebt also asymptotisch zu der Vollständigkeit hin. Auch bei Gegenwart von überschüssigem N_2 entsteht kein HNO_2, es scheint also, dass N_2 nicht auf die schon entstandene HNO_3 wirkt. Von dem Anfangsdruck ist die Reaktion insofern unabhängig, als sie bei allen Drucken quantitativ verläuft.

Vereinigungsgeschwindigkeit und Druck. Die Vereinigungsgeschwindigkeit nimmt im Verlauf des Versuches ab, doch liess sich ein Gesetz, nach welchem das geschieht, nicht aufstellen, schon wegen der wechselnden zugeführten Energiemengen.

Die Einschaltung eines Kondensators hat keinen Einfluss.

Ueberschuss von Stickstoff hat einen günstigen Einfluss, entsprechend „den bekannten Gesetzen der chemischen Reaktionen, wie Verf. (!!) sie bei Aetherreaktionen beobachtet hat", d. h. dem Massenwirkungsgesetz.

Die Wärmetönungen der Reaktionen sind:

$$N_2 + 2^1/_2 O_2 + H_2O + \text{aq} = 2\,HNO_3\,\text{aq} + 28600 \text{ cal},$$
$$N_2 + 2^1/_2 O_2 + H_2O\text{gas} = 2\,HNO_3\text{gas} + 9400 \text{ cal},$$

also jedenfalls exotherm. Verf. schliesst daraus, dass die dunklen Entladungen nur als Katalysatoren wirken, ohne dass elektrische Energie durch die Reaktion konsumiert wird. Dahingegen ist die Vereinigung von $O_2 + N_2$, wie sie im Lichtbogen stattfindet, zu NO oder NO_2 endotherm bei gewöhnlicher Temperatur. Verf. meint, dass solche Reaktionen auch bei hohen Temperaturen endotherm bleiben (s. S. 793).
H. D.

ib. 1394—1395. Paul Sabatier und Alphonse Minet. Sur l'emploi des oxydes métalliques comme catalyseurs d'oxydation. Leitet man ein Gemisch von O_2 und einen Kohlenwasserstoff über CuO, NiO, CoO, FeO und dergl., so gerät das Oxyd ins Glühen, und an ihm findet eine Verbrennung des organischen Stoffes zu Wasser und CO_2 statt; etwas Aldehyd und Säure entsteht ebenfalls dabei.
H. D.

ib. 1418—1421. G. Malfitano. Sur la pression **osmotique** dans le **colloïde** hydrochloroferrique. Wenn man eine Fällung von kolloïdalem Eisenchlorid, wie man sie durch 50 Minuten langes Erwärmen einer einprozentigen $FeCl_3$-Lösung auf 115 bis 120^0 erhält, filtriert, so bleibt in einem Säckchen aus Kollodium, auch bei einem Druck von 2 m Wasser im Innern, ein flüssiger Rückstand. Hebt man den Druck wieder auf, so saugt die Flüssigkeit wieder die ausfiltrierte Flüssigkeit an. Duclaux (Compt. rend. **140**, 1544) schreibt dies einem osmotischen Druck der kolloïdalen Lösung zu. Wenn man eine genügend verdünnte und durchsichtige kolloïdale Lösung filtriert, so sammelt sich unten, wo das Filtrat austritt, eine konzentrierte kolloïdale Lösung an, die sich von der darüber stehenden Lösung deutlich unterscheidet, und wenn man das Ganze stehen lässt, so bleibt es so, d. h. die konzentrierte kolloïdale Lösung diffundiert nicht, hat also anscheinend nicht das Bestreben, den ihr zur Verfügung stehenden Raum ganz auszufüllen. Rührt man um, so wird die Lösung wieder homogen. Der Druck der kolloïdalen Eisenlösungen lässt sich nicht messen, weil er nur merklich ist, wenn die Flüssigkeit sehr konzentriert ist und gerührt wird. Verf. filtrierte mittels eines Drucks von 1,5 m Wasser; die entstandene Lösung war eine etwa 0,001 n. HCl-Lösung und enthielt 18 g Fe und 1,7 g Cl pro Liter; nach dem Trocknen bei 105 bis 110^0 blieb ein trockener Rückstand von 31 g. Die Lösung wurde in einen Kollodiumsack getan und in eine aus dem Kolloïd durch Filtration gewonnene Lösung gesteilt. Nach 24 Stunden hörte die Einsaugung des Filtrats von aussen auf, nach Gleichmachen des Niveaus begann sie wieder, aber hörte ganz auf, nachdem die kolloïdale Lösung ein bestimmtes Volumen angenommen hatte. So ergab sich, dass eine Lösung deren Konzentration (in 0,001 Grammatom/Liter gezählt)

$$0{,}0991\,[H(Fe_2O_6H_6)_{2,2}]\,Cl + 0{,}0001\,HCl$$

beträgt, keinen osmotischen Druck mehr ausübt. Das Resultat ist beachtenswert, wenn man bedenkt, dass die Lösung:

$$0{,}4955\,[H(Fe_2O_6H_6)_{2,2}]\,Cl + 0{,}0001\,HCl,$$

d. h. eine fünfmal so starke Lösung, einen Druck von mindestens 1,5 m Wasser ausübt. Der Druck wird also schneller klein als die Konzentration, er wird Null, wenn die Konzentration noch beträchtlich ist. Verf. zieht daraus folgende Schlüsse: Der osmotische Druck kolloïdaler Lösungen und ihr Ausdehnungsbestreben ist nicht durch Eigenbewegung der kolloïdalen Teilchen — wie der Gasdruck durch die der Gasteilchen — hervorgerufen und ist begrenzt; er hängt von der Elektrolytmenge ab, die

die kolloïdale Lösung zurückhält. Verf. glaubt, dass die Kolloïdteilchen infolge der gegenseitigen Abstossung in der Lösung suspendiert bleiben, infolge der Ladung der $H^{\cdot}$-Ionen, die sie eingeschlossen enthalten, und der Cl'-Ionen, die ihnen angelagert sind. Die Kolloïde wären danach also an das Vorhandensein von dissociiertem HCl gebunden. H. D.

ib. 1451—1459. Berthelot. Sur la formation des combinaisons endothermiques aux températures élevées. Verf. hält, wie bekannt, an der Thomsenschen Regel, nach der nur Reaktionen mit positiver Wärmetönung von selbst verlaufen, trotz aller Gegenbeweise fest, hat sich aber bisher allen Versuchen gegenüber, ihn von der nur annähernden Gültigkeit der Regel zu überzeugen, in Schweigen gehüllt. In vorliegender Veröffentlichung durchbricht er das Prinzip des Totschweigens. Folgendes ist in aller Kürze der Gedankengang seiner Erwiderung: „Es ist eine Wahrheit, die bisher (!?) als fundamental in der Chemie betrachtet wurde, dass nur diejenigen chemischen Reaktionen direkt verlaufen können, die exotherm sind." In den letzten Jahren habe man indessen geglaubt, aus gewissen thermodynamischen Formeln, die man weit ausserhalb der Gebiete, wo sie experimentell geprüft werden können, extrapoliert hat, schliessen zu dürfen, dass endotherme Verbindungen unter dem alleinigen Einfluss erhöhter Temperatur mehr und mehr stabil werden könnten, wiewohl sie endotherm bleiben. Danach müsse man zwei entgegengesetzte Arten von Stabilität der Chemie annehmen (?). Zur Stütze der neuen Theorie habe man verschiedene Beobachtungen über die wirkliche oder scheinbare Bildung von Verbindungen bei hohen Temperaturen veröffentlicht, von denen man ohne Beweis angenommen habe, dass sie auch da noch endotherm seien. Verf. bespricht eingehend die Bildung von H_2O_2, O_3, NO und NO_2, deren Bildung allein durch hohe Temperaturen niemals beobachtet seien, die vielmehr ihre Existenz der Zuführung fremder Energieen, wie elektrischer und chemischer (wenn sie als Nebenprodukte entstehen), zu verdanken hätten. [Es ist zwar bekannt, dass Verf. die Literatur, besonders die deutsche, prinzipiell als nebensächlich ansieht und sie nicht verfolgt; in diesem Falle, wo er sich auf eine Polemik einlässt, hätte er doch besser getan, von seinem Prinzip abzugehen!] So z. B. sei die Bildung von Stickoxyden durch alleinige Temperaturerhöhung niemals beobachtet worden, und wo es doch bei irgend welchen endothermen Reaktionen beobachtet sei, da läge die Schuld an Zwischenreaktionen. Verf. schliesst: „Es gibt keine exakte Beobachtung, die zum Beweis dafür herangezogen werden kann, dass sehr hohe Temperaturen fähig sind, die Umkehrung chemischer Affinitäten hervorzurufen, wobei direkte Bildung von endothermen Verbindungen durch einfache Erwärmung eingetreten wäre: d. h. ohne gleichzeitige Beteiligung elektrischer oder chemischer Energieen." Dissociationen, z. B. von H_2O, CO_2 u. s. w., scheint Verf. nicht zu den chemischen Reaktionen zu zählen, denn er erwähnt die bekannten Versuche von Sainte-Claire Deville, ohne auf den Gedanken zu kommen, dass diese seine ganzen Deduktionen über den Haufen werfen. — Es wäre vielleicht wissenschaftlicher gewesen, Verf. hätte sich nicht nur auf Widergabe seiner Gedanken beschränkt, sondern hätte die Beweise seiner wissenschaftlichen Gegner zu entkräften versucht. Mit seinem „la chimie, c'est moi" lassen sich ausserhalb der Académie des sciences keine Beweise führen. Es wäre wohl wünschenswert, wenn einer der französischen Fachgenossen sich dieser Angelegenheit auch in den Comptes rendus annähme. H. D.

ib. 1462—1465. P. Curie und A. Laborde. Sur la **radioactivité** des gaz, qui proviennent de l'eau des sources thermales. Aufzählung einer Anzahl von Messungen an den aus Thermalquellen ausgekochten Gasen.

ib. 1520—1523. C. Chéneveau. Sur l'**indice de réfraction** des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau. Ist Δ die Differenz zwischen dem Refraktionsindex einer Lösung und des Lösungsmittels, so ist Δ der Konzentration C (Gramm/Liter) proportional (Chéneveau, Compt. rend. **138**, 1483). Verf. hat daraufhin auch Lösungen von $LiCl$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $MgCl_2$, gelöst in Methylalkohol, ferner $LiCl$ in Methylalkohol, $ZnCl_2$ in Aethyläther und NH_4Cl in Glycerin untersucht. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Δ und C ist für $LiCl$ in Wasser und in den Alkoholen nahe gleich, etwa 350. Abweichungen finden sich, wenn Wasser zugegen ist, wenn man z. B. Hydrate löst, doch lassen sich die dadurch entstehenden Abweichungen rechnerisch ausmerzen. In anderen Fällen, wo das Gesetz nicht stimmt, hat man chemische Reaktionen bei der Auflösung anzunehmen. Ob die Reaktionen vollständig sind, oder nur bis zu einem Gleichgewicht verlaufen, stets kann man Proportionalität zwischen Δ und C für irgend eines der Reaktionsprodukte nachweisen, wenn man den optischen Einfluss der anderen in Rechnung setzt. H. D.

ib. 1563—1565. Girard und Victor Henry. Recherches sur l'électricité animale. Wenn man die Eigen-EMK ruhender oder in Aktion befindlicher Gewebe, z. B. Muskel, Herz u. s. w., messen will, so legt man an zwei Stellen des Gewebes zwei unpolarisierbare Elektroden, meist feuchte Wattepfropfen, die durch einen Heber mit einer Elektrode II. Art verbunden sind, und misst die EMK unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeitspotentiale zwischen den Hebern und den beiden verschiedenen Stellen des Muskels gleich sind. Das ist aber wohl meist nicht der Fall, und auch deshalb geben die Messungen unrichtige Werte, weil die Chloridlösung der Normalelektrode und des Hebers die in der Nähe befindlichen Zellen bekanntlich abtötet. Um diese Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, gibt es zwei Wege. Entweder misst man die EMK mit mehreren Normalelektroden mit verschiedenen Elektroden, oder man wählt Elektroden, deren Flüssigkeiten möglichst mit dem Saft der Gewebe identisch sind. Die erste Methode zeigt grosse Aenderungen, oft sogar Zeichenwechsel der Eigen-EMK des Muskels, wenn man statt der 0,8 prozentigen $NaCl$-Lösung andere Elektrodenflüssigkeiten wählt. Die zweite Methode gibt bessere Werte; bei Messungen an Landtieren nimmt man Serum als Elektrodenflüssigkeit, bei Seetieren eignet sich Meerwasser am besten, da die Zusammensetzung ihrer Gewebeflüssigkeiten derjenigen des Meerwassers so gut wie gleich ist. Verf. haben eine grosse Reihe von Messungen an Meertieren, sowie an den Muskeln, dem Herzen und der Haut des Frosches gemacht. Als allgemeines Resultat ergab sich, dass sowohl Ruhestrom, als auch der Strom bei Betätigung der Gewebe von Seetieren ausserordentlich klein sind. Anstatt, wie beim Frosch 30 bis 50 Millivolt, beträgt die EMK bei ihnen kaum 2 bis 8 Millivolt, oft noch weniger (anscheinend also innerhalb der Versuchsfehler liegend?). Verff. meinen, dass der grosse osmotische Druck, der bei den Flüssigkeiten der Seetiere 2,24° Gefrierpunktserniedrigung entspricht (beim Frosch nur 0,6°) die Ursache der kleinen EMK ist; es wird deshalb eine kleine Konzentrationsänderung innerhalb der Gewebe, die doch wohl die Ursache der EMK überhaupt ist, bei den konzentrierten Tieren viel weniger merkbar, als bei den verdünnten. Es sind drei Faktoren für die EMK von Geweben bestimmend: die Gesamtkonzentration der gemessenen

Gewebe, die Aenderung der Konzentration innerhalb derselben, Verschiedenheit der Durchlässigkeit der Häute für die verschiedenen Ionen und Bildung von Absorptionsverbindungen zwischen dem die Gewebe bildenden Kolloïde und den Ionen der Elektrolyte, die in ihnen vorhanden sind. H. D.

Dansk. Vidensk. Selsk. Overs. 1906, Nr. 4, 173—195. O. T. Christensen. Ueber die Ursache der Amethystfarbe des Eisenalauns und **Mischkristalle** von Eisen- und Manganalaun. (Dänisch.) Völlig reiner Eisenalaun ist hiernach farblos, farbloser kann jedoch Mangan enthalten und wird dann mit der Zeit durch Oxydation schwach violett. Eisen- und Manganalaun bilden sehr leicht Mischkristalle, deren Farbe bei steigendem Mangangehalt bis granatrot erhalten wird. R. A.

DOKTORDISSERTATIONEN [1].

Erlangen 1904/05.

Gustav Hofmeier, Ueber anorganische Kryptoïde und Kolloïde. (Gutbier.)

Walter Wagenknecht, Beiträge zur Kenntnis des Tellurs. (Gutbier.)

Lothar Birckenbach, Ueber das Atomgewicht des Wismuts. (Gutbier.)

Karl Trenkner, Neue Untersuchungen über das Ruthenium. (Gutbier.)

Rudolf Bünz, Experimentaluntersuchungen über die Peroxyde des Wismuts. (Gutbier.)

Leo Arnold, Beiträge zur Kenntnis des Erbiums. (Gutbier.)

Fritz Ranschoff, Zur Kenntnis des Rutheniums. (Gutbier.)

Hans Mehler, Ueber das Atomgewicht des Wismuts. (Gutbier.)

Théses, der Faculté des sciences de **Paris** 1905 vorgelegt.

A. Blanc, Résistance au contact, cohération.

M. Blondel, Recherches sur quelques combinaisons du platine (enthält Beobachtungen über komplexe Salze).

L. Brunel, Dérivés du cyclohexane.

P. Carré, Sur l'étherification de quelques alcools polyatomiques par les acides phosphorique et phosphoreux.

A. Couréménos, Contribution à l'étude de quelques dérivés du camphre cyané et du camphre cyanobromé.

A. Kling, Contribution à l'étude des alcools cétoniques.

P. Nicolardot, Recherches sur le sesquioxyde de fer.

F. Marguery, Contribution à l'étude des composés dissymétriques de la série malonique et des éthers β-cétoniques.

F. E. Rassetti, Contribution à l'étude de la constitution de l'iodure d'hexyle de la mannite.

I. A. Willot, Charactérisation des acides gras par la tetrachlorohydroquinone.

[1] Fortsetzung von Z. f. Elektroch. **11**, 484 und 852. Wir bitten unsere Fachgenossen, uns Listen der unter ihrer Leitung entstandenen Dissertationen zuzusenden. Red.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 11. Oktober 1906:

12e. H. 37095. Vorrichtung zur Reinigung und Trennung von Gasen durch Ueberleiten über gekühlte Körper. G. Hildebrandt, Berlin. 7. 2. 06.

12n. D. 15741. Verfahren zur Hydratisierung von Oxyden des Mangans. O. Dieffenbach, Darmstadt. 26. 8. 04.

12o. B. 38775. Verfahren zur Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphtanthrachinonreihe; Zus. z. Zus.-Anm. B. 37541. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17. 12. 04.

12o. C. 13007. Verfahren zur Herstellung von Jonon. P. Coulin, Genf. 12. 9. 04.

12o. D. 14441. Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure; Zus. z. Anm. D. 14175. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. 10. 12. 03.

12o. D. 16615. Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin durch Einwirkung von gechlortem Schwefel auf Glycerin. Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Hamburg. 10. 1. 06.

12o. E. 11031. Verfahren zur Darstellung von acidylierten Aminoalkylestern; Zus. z. Pat. 169787. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 7. 10. 03.

12o. Sch. 24262. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aromatischer Nitroverbindungen aus Solventnaphta. G. Schultz, München, und F. Gehre, Pasing bei München. 23. 8. 05.

21b. St. 9170. Akkumulatorenanlage zur Verteilung elektrischer Energie in Schwachstromnetzen. H. C. Steidle, München. 24. 10. 04.

21c. B. 39482. Selbsttätige Ein- und Ausrückvorrichtung für Lademaschinen von Sammlerbatterieen. O. Böhm, Berlin. 16. 3. 05.

21e. A. 12590. Messgerät für Widerstände und Kapazitäten. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. 20. 11. 05.

40a. D. 15819. Verfahren, Gold aus Lösungen auszuscheiden, welche eine solche Verdünnung haben, dass die Lösungen der bekannten Fällmittel eine Ausfällung des Goldgehalts nicht mehr bewirken. L. Darapsky, Hamburg. 22. 4. 05.

40b. C. 13881. Phosphorhaltiges Messing, welches auch bei Temperaturen zwischen 300 und 550° C. nicht

spröde wird. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. 21. 8. 05.

Vom 15. Oktober 1906:

12h. Sch. 23099. Vorrichtung zur elektrolytischen Erzeugung von technisch reinen Gasen oder von Gemischen zweier Gase in beliebigem Mischungsverhältnis im elektrolytischen Apparat selbst ohne Diaphragma und unter Anwendung von zwischen den Elektroden entgegengesetzter Art angeordneten Schirmen. R. Schaar, Berlin. 21. 12. 04.

12i. C. 13630. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien. M. Couleru, Buchillon, Schweiz. 18. 5. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 12. 11. 04 anerkannt)

12o. B. 38989. Verfahren zur Herstellung eines als Lösungs- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches. H. Breda, Charlottenburg. 17. 1. 05.

12o. Sch. 23910 Verfahren zur Herstellung von Alkaliantimonlaktaten. Chemische Fabrik Solitaria, Inh. Strauss & Co., Schlüchtern bei Frankfurt a. M. 3. 6. 05.

12p. A. 12617. Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Derivaten der 5-Oxy-1,2-naphtimid-azol-7-sulfosäure. Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 29. 11. 05.

12q. E. 11298. Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure. E. Erdmann, Halle a. S. 21. 11. 05.

12q. F. 20680. Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, bezw. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen. A. Friedlaender, Berlin-Halensee. 20. 9. 05.

21f. L. 22457. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Wolframmetall für elektrische Glühlampen. J. Lux, Wien. 15. 6. 05.

40a. G. 22224. Verfahren zur Darstellung von solchen Metallen, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, durch Erhitzen von geeigneten Verbindungen dieser mit Zuschlägen in einer Stickstoffatmosphäre. R. Goldschmidt, Brüssel. 7. 12. 05.

40a. S. 21513. Verfahren zur Herstellung von technisch reinem, ziehbarem Tantalmetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 19. 8. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 15. Oktober 1906:

12k. P. 17269. Verfahren zur Gewinnung von hochkonzentriertem Ammoniakwasser und Salmiakgeist aus Gaswasser. 11. 6. 06.

12p. F. 20430. Verfahren zur Darstellung von α-Alkyltetrahydroberberin. 5. 7. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 15. Oktober 1906:

1a. 178323. Vorrichtung zur ununterbrochenen Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart in einem warmen, freie Säure enthaltenden Bade. J. H. Gillies, Melbourne, Victoria, Austr. 23. 9. 04.

12i. 178123. Trog zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser. K. J. Vareille, Levallois-Perret, Frankr. 7. 10. 05.

12m. 178236. Verfahren zur Darstellung von kristallisiertem, nicht auswitterndem Natronalaun; Zus. z. Pat. 141670. J. Bock, Radebeul bei Dresden. 6. 12. 05.

12o. 178298. Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen aus Citral. A. Maschmeyer jun., Amsterdam. 23. 7. 04.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 15. September 1906, Einspruchsfrist bis 15. November 1906.

Kl. 40a. Denis Lance und Miranda Malzac, Paris. Verfahren und Vorrichtung zur direkten Gewinnung von Metallen aus zusammengesetzten Hydroxyden. Die Erze werden mittels Lösungen der Amine oder Lösungsgemischen von Aminen und Ammoniak ausgelaugt, worauf die Fällung der einzelnen gelösten Metalle in an sich bekannter Weise durch abgestufte Erhitzung auf die jeweilig entsprechende Fällungstemperatur erfolgt.

Ausgelegt am 15. Oktober 1906, Einspruchsfrist bis 15. Dezember 1906.

Kl. 21b. F. Haber, Karlsruhe. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie aus Kohle und gasförmigen Brennstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohle oder die gasförmigen Brennstoffe einerseits, Luft, bezw. Sauerstoff anderseits auf die getrennten beiden Seiten eines festen, sauerstoffhaltigen Elektrolyten, z. B. auf heisses Glas, unter Benutzung eines Belages von fein verteiltem Platin oder eines gleichartig wirkenden Stoffes zur Einwirkung gebracht werden, wobei im Falle der Kohlenverwendung die Kohle selbst als Elektrode dienen kann.

BERICHTIGUNG.

Infolge verspäteter Rücksendung der zweiten Revision sind folgende Versehen in der Arbeit von Fokin: Die Rolle der Metallhydride bei Reduktionsreaktionen und neue Daten zur Erklärung der Frage über die Zusammensetzung einiger Fette und Trane (Nr. 42, S. 749), stehen geblieben (abgesehen von einigen unwichtigeren Druckfehlern):

S. 750, linke Spalte, Zeile 7 v. u. muss es heissen: „in den Anodenraum eingetragen".

S. 751, linke Spalte, Zeile 2 v. o.: Platinmohr statt Platinschwarz.

S. 760, linke Spalte, Absatz 5 lautet: „Die elektrolytische Reduktion ergibt folglich . . .".

S. 760, linke Spalte, Anm. 2 und 4: Chemikerzeitung statt Chemische Zeitschrift.

S. 761, rechte Spalte, Versuch 37, vorletzte Zeile heisst es „Zusammenhang mit der Lage der Doppelbindung . . .".

S. 762, Schlussfolgerungen, Zeile 2: „eines grossen Nutzeffekts des elektrischen Stromes hängt . . .".

BÜCHERSCHAU.

Bredigs Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Band 3: **Maschinenkunde für Chemiker,** ein Lehr- und Handbuch für Studierende und Praktiker. Von Regierungsrat **A. von Ihering**-Berlin. IX und 396 S. mit 352 Abbildungen und 7 Tafeln. Preis geh. 14 Mk., geb. 15 Mk. — Band 4: **Theorie der Verdampfung und Verflüchtigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation.** Von Prof. Dr. **J. P. Kuenen**-Dundee. XII und 244 S. mit 104 Abbildungen. Preis geh. 13 Mk., geb. 14 Mk. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1906.

Von dem wertvollen Handbuch, über dessen erste Bände wir bereits früher (**II**, 583 [1905]) berichtet haben, liegen nunmehr zwei weitere vor.

Es ist gewiss ein glücklicher Gedanke des Herausgebers, dem Chemiker, der in der Technik so viel mit Maschinen aller Art in Berührung kommt, eine für seine Zwecke geschriebene sachkundige Darstellung der Maschinenkunde zu bieten. Der Verfasser hat sich bei dieser Darstellung bemüht, aus der Unzahl von Konstruktionen die typischen auszuwählen, die dem Nichtfachmann jedenfalls die Möglichkeit gewähren, sich über die Prinzipien der verschiedenen einschlägigen Maschinen ein Urteil zu bilden, das ihn in den Stand setzt, den speziellen Konstruktionen, die ihm begegnen, mit Verständnis gegenüber zu treten. Dieses Verständnis wird in nachdrücklichster Weise dadurch erleichtert, dass durch vorzügliche Abbildungen und Skizzen eine eindringende Anschauung der Konstruktion vermittelt wird.

Der Inhalt zerfällt in vier Teile: I. stellt die Grundgesetze der Mechanik und mechanischen Wärmelehre dar, II. behandelt die Kraftmaschinen, die Dampfkessel, die Dampfmaschinen, Gasmaschinen und Wasserkraftmaschinen, III. die Arbeitsmaschinen, umfassend Maschinen zur Ortsveränderung, Hebe- und Transportvorrichtungen, Maschinen zur Formveränderung, Zerkleinerungsmaschinen, Misch- und Trennvorrichtungen, einschliesslich der Destillations- und Extraktionsapparate, IV. die Apparate und Maschinen zur Wärme- und Kälte-Erzeugung.

Der, wie man sieht, sehr übersichtlichen Einteilung entspricht eine ebenso klare Darstellung, und, soweit der Berichterstatter dies zu beurteilen im stande ist, dürfte auch in sachlicher Hinsicht alles in bester Ordnung sein. Daher ist es nicht zweifelhaft, dass diese Darstellung sich die allgemeine Beliebtheit schnell erringen wird.

Im Unterschied von dem vorhergehenden Bande mit seinem sehr praktisch-technischen Ziele, behandelt der folgende ein rein theoretisches Thema, dessen Bearbeitung vorwiegend von seiten der holländischen Schule der Physiker und Physiko-Chemiker durchgeführt worden ist. Es kann daher als eine Monographie des bezeichneten Gegenstandes gelten, und sie darf in Anbetracht des Umstandes, dass grosse Teile dieses Gebietes bisher noch ziemlich unbeachtet geblieben sind, als eine sehr willkommene Erscheinung begrüsst werden, da sie es gestattet, sich hier im Zusammenhang und an der Hand sorgfältigster Abbildungen von Diagrammen und körperlichen Darstellungen über den Gegenstand zu unterrichten. Wie der Verf. hervorhebt, war er bestrebt, und das ist sehr zu billigen, die sicheren Schlüsse, die auf der Thermodynamik beruhen, von den weniger sicheren Anwendungen der Zustandsgleichung zu sondern. Ueber den Inhalt werden die folgenden Hauptteile der Inhaltsübersicht orientieren:

Einleitung.
I. Experimentelle Untersuchungsmethoden.
II. Allgemeine Betrachtung der graphischen Darstellung bei binären Gemischen.
III. Allgemeine Theorie von Gemischen.
IV. Beschreibung der Gleichgewichtserscheinungen zwischen einer flüssigen Phase und der Dampfphase.
V. Betrachtung von speziellen Problemen.
VI. Teilweise mischbare Flüssigkeiten.
VII. Feste Phasen.
VIII. Sieden und Destillieren von Gemischen.
IX. Gemische von drei Substanzen.
Namenregister.
Sachregister.

Für die Gediegenheit der Darstellung bürgt der Name des Verfassers, der auf diesem Gebiete durch seine Mitarbeit sich einen klangvollen Namen errungen hat.

R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Auf S. 748 ist bei der Ankündigung von Ostwalds Leitlinien der Chemie versehentlich Akademischer Verlag statt „Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H." geschrieben worden.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität) Die Professur der Physik, zu der Professor Wehnelt berufen wurde, ist in eine o. Professur umgewandelt worden. — (Patentamt.) Der Chemiker Dr. M. Schall wurde zum technischen Hilfsarbeiter ernannt. — Den von der Akademie der Wissenschaften ausgesetzten Preis von 5000 Mk. für die beste mathematische Arbeit der drei letzten Jahre erhielt Prof. Dr. F. Mertens-Wien.

Bern. Der Privatdozent J. Tambor wurde zum a. o. Professor mit dem Lehrauftrag für Farbenchemie ernannt.

Freiberg i. S. Hüttenmeister R. Hoffmann wurde als o. Professor an die Bergakademie Clausthal berufen.

Graz (Technische Hochschule). Prof. Dr. Streintz wurde zum o. Professor für Physik ernannt.

Kiel. Als a. o. Professor für Mathematik wurde Prof. Dr. G. Landsberg-Breslau berufen.

Prag (Technische Hochschule). Dr. Siegmund habilitierte sich für landwirtschaftliche Chemie.

Würzburg. Prof. Dr. W. Wien (Physik) wurde zum Geheimen Hofrat ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 2. November 1906. Nr. 44. (S. 797—816.)

ZUR PASSIVITÄTSFRAGE.

Eine Entgegnung an Herrn Wolf Johannes Müller.

Von *C. Fredenhagen.*

Herr Wolf Johannes Müller glaubt in seiner Arbeit: Ueber das anodische Verhalten von Zink und Mangan (Z. f. Elektroch. **11**, 762 ff.) eine kurze und bündige Widerlegung der von mir über das Wesen der Passivität vertretenen Ansicht[1]) gefunden zu haben. Ich habe seiner Zeit nicht auf diese Widerlegung entgegnet, weil Herr Wolf Johannes Müller hierbei leicht erkennbaren Irrtümern zum Opfer gefallen ist, auf die mir eine Entgegnung in dieser Zeitschrift überflüssig erschien. Verschiedene Gründe aber nötigen mich nunmehr dennoch zu einer Erwiderung, zumal es den Fachgenossen im weiteren Kreise schon aus Zeitmangel nicht möglich ist, auf den ihnen ferner stehenden Gebieten spezielle Ausführungen auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen, wenn hierzu nicht ein besonderer Anlass vorliegt, den ich in diesem Falle hiermit geben möchte.

Herr W. J. Müller schreibt an der genannten Stelle: Gegen die Theorie, dass die Passivität durch eine Metall-Sauerstoff-Legierung oder durch eine feste Lösung von Sauerstoff in Metall verursacht sei, spricht vor allem folgende Ueberlegung: „Zur Abscheidung des Sauerstoffs an einer Elektrode brauchen wir eine bestimmte Zersetzungsspannung; da nun z. B. Zink oder Mangan niedrige Spannung zeigen, sodann erst ansteigen, kann eine Sauerstoffschicht nicht primär gebildet sein. Es muss zuerst das Abscheidungspotential des Sauerstoffs an der Elektrode erreicht sein, ehe sich eine Sauerstoffschicht ausbilden kann. Der Einwand, dass dies Abscheidungspotential stark nach der positiven Seite verschoben sei, erledigt sich dadurch, dass dann ja auch kein Grund vorhanden wäre, warum die Abscheidung dann nicht auch ständig bei diesem Potential stattfinden würde, was aber einen Verstoss gegen das Prinzip der Erhaltung der Energie involvieren würde."

Der erste Satz dieser „Widerlegung": „Zur Abscheidung des Sauerstoffs an einer Elektrode brauchen wir eine bestimmte Zersetzungsspannung" bedarf bekanntlich, um völlig bestimmt zu sein, der näheren Angabe, unter welchem Teildruck der abgeschiedene Sauerstoff stehen soll, bezw. ob die Abscheidung unter Bläschenbildung gemeint ist. Letztere erfolgt an Eisenelektroden, die alsdann unter den gewöhnlichen Bedingungen von Stromstärke und Temperatur stets passiv sind, wie schon lange bekannt, bei dem gleichen Potential wie an einer Platinelektrode. Zur Abscheidung unter geringerem Druck ist selbstverständlich eine entsprechend niedere Abscheidungsspannung notwendig.

Der weitere Satz des Herrn Müller: „Ehe sich eine Sauerstoffschicht (feste Lösung oder Legierung) ausbilden kann, muss erst das Abscheidungspotential des Sauerstoffs an der Elektrode erreicht sein", leidet an der gleichen Unbestimmtheit, da die Höhe des Abscheidungspotentials abhängig ist von der Konzentration, in der sich der Sauerstoff an oder in der Elektrode befinden soll. Die Abscheidung des Natriums aus wässerigen Lösungen an Quecksilberelektroden unter Bildung von Natriumamalgam ist hierfür ja das bekannte Schulbeispiel, dessen Erwähnung zugleich theoretische Erörterungen über diesen Punkt überflüssig machen dürfte. Eine Sauerstoffschicht oder Legierung, die mit Sauerstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, kann sich natürlich erst bei einem Potential bilden, das Sauerstoff von diesem Drucke zur Abscheidung bringen kann; bei niederen Passivierungspotentialen wird die Sauerstoffschicht oder Legierung mit Sauerstoff von entsprechend niederen Drucken im Gleichgewicht sein[1]).

Herr W. J. Müller beruft sich endlich, um mich zu widerlegen, auf das Prinzip der Erhaltung der Energie. Da aber dieses Prinzip mit der Frage, bei welcher Spannung die Abscheidung eines Stoffes möglich oder notwendig ist, nicht das geringste zu tun hat, so vermute ich, dass dem Verfasser ein Schreibfehler untergelaufen ist, und dass er sich nicht auf das Prinzip der Erhaltung, sondern auf das der Entwertung der Energie, d. h. nicht auf den ersten, sondern auf den zweiten Hauptsatz hat beziehen wollen. Der zweite Hauptsatz besagt

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **43**, 1 (1903); Z. f. Elektroch. **11**, 857 (1905).

1) Dass passivierte Elektroden mit Sauerstoff beladen sein müssen, sei es nun in der Form einer adhärierenden Oberflächenschicht oder einer festen Lösung oder Legierung, und dass diese Sauerstoffbeladungen mit den wirksamen Passivierungspotentialen im Gleichgewicht sein müssen, habe ich in der ersten meiner oben zitierten Passivitätsarbeiten ausführlich dargelegt.

nun zwar, dass eine bestimmte Spannung im stande ist, einen Stoff in einer bestimmten Konzentration abzuscheiden, aber den von Herrn W. J. Müller offensichtlich erwarteten weiteren Schluss, dass bei einer gegebenen Spannung eine fortdauernde Abscheidung des betreffenden Stoffes stattfinden müsse, lässt der zweite Hauptsatz keineswegs zu, sondern hierfür sind die zufälligen, mit den beiden Hauptsätzen in keiner Beziehung stehenden Bedingungen maassgebend, denen der betreffende Stoff nach seiner Abscheidung unterliegt. Sind diese Bedingungen derart, dass die Konzentration des Stoffes von der abgeschiedenen Menge unabhängig ist, was z. B. bei Abscheidung einer festen Phase, bei Eintritt von Gasentwicklung unter gleichbleibenden Bedingungen oder bei Gegenwart eines gleichmässig wirkenden Depolarisators möglich ist, so wird allerdings eine fortdauernde Abscheidung stattfinden. Wenn aber die Konzentration des Stoffes von der abgeschiedenen Menge abhängt, so hat die Abscheidung notwendig ein Ende erreicht, sobald die angelegte Polarisationsspannung und die Gegenspannung des abgeschiedenen Stoffes einander gleich sind. In den letzteren Fällen sind alsdann noch die sogenannten Reststromphänomene zu berücksichtigen, auf die hier natürlich nicht weiter eingegangen werden kann, zumal diese ja auch, wie allerdings in noch umfangreicherem Maasse die weiter oben erörterten Fragen, in der Literatur sehr häufig und gründlich diskutiert worden sind.

Hiermit bin ich auf alle Punkte eingegangen, die Herr W. J. Müller gegen die von mir vertretene Ansicht über das Wesen der Passivität vorgebracht hat, und ich glaube, dass diese „Widerlegung" hiermit in sich selbst zusammenfallen dürfte.

Leipzig, theoret.-phys. Inst., Oktober 1906.

(Eingegangen: 9. Oktober.)

ÜBER ALUMINIUMZELLEN.

Von Dr. *Max Büttner*.

In Heft 35 dieser Zeitschrift geben die Herren Dr. Max Roloff und Dr. Erich Siede eine kurze Uebersicht über die Entwicklung der Aluminiumzellen. In dieser Darstellung werden von Zellen, die eine praktische Anwendung gefunden haben und auch auf den Markt gekommen sind, nur die Gleichrichter von Grisson-Hamburg und Nodon-Paris erwähnt. Ferner wird mitgeteilt, dass die Aluminiumzelle bis heute nur in sehr kleinem Umfange Verwendung gefunden hat und hierbei die Verwendung von Aluminiumzellen für elektrische Zugbeleuchtung hervorgehoben.

Man muss naturgemäss auf den Gedanken kommen, dass für diese Zugbeleuchtungsanlagen, welche bereits in ziemlichem Umfange z. B. auf der Preussischen Staatsbahn ausgeführt worden sind, Umformer von Grisson oder solche von Nodon Verwendung gefunden haben. Gerade diejenige Zellenkonstruktion, welche zum erstenmal im Grossbetrieb Verwendung finden konnte, und zwar bereits seit mehreren Jahren gefunden hat, und die nach dem D. R.-P. Nr. 153515 seitens der Akkumulatorenfabrik, A.-G., Hagen-Berlin gebaut wird, ist in der Zusammenstellung nicht erwähnt. Die Zellen von Grisson und Nodon sind jedoch für einen derartigen Betrieb, wie für Zugbeleuchtungsanlagen, in welchen Betriebsspannungen von 40, bezw. 64 Volt in Frage kommen, vollständig unverwendbar, und ist mir überhaupt nicht bekannt, dass dieselben in einem praktischen Betrieb dauernd Verwendung gefunden haben [1]). Ueber die für obige Zugbeleuchtungsanlagen angewandte Zelle finden sich in der wissenschaftlichen Literatur keine näheren Angaben, und ist es deshalb vielleicht von Interesse, auf ihre Konstruktion und Verwendung etwas näher einzugehen, zumal sie meines Wissens die einzige ist, welche in Bezug auf Haltbarkeit und Zuverlässigkeit, sowie Einfachheit der Bedienung den Anforderungen eines derartigen Betriebes entspricht.

Elektrische Beleuchtung von Eisenbahnwagen erfolgt im wesentlichen durch eine von einer Achse des Wagens angetriebene Dynamomaschine in Verbindung mit einer Akkumulatorenbatterie, welch letztere die Speisung der Lampen während des Stillstandes und der langsamen Fahrt des Wagens übernimmt. Reine Akkumulatorenbeleuchtung wird vorgezogen nur für kleinere Betriebsverhältnisse und geringere Ansprüche an die Beleuchtung. Maschinen, welche von besonderen Motoren, wie Dampfturbinen, Gas- oder Benzinmaschinen, angetrieben werden, finden nur in einzelnen Fällen Verwendung.

Es ist klar, dass ein System, bei welchem die Maschine von der Achse des Wagens angetrieben wird, eine Anzahl von Regelungs- und Schaltapparaten benötigt, durch welche, trotz andauernd wechselnder Umdrehungszahl

1) Die von Roloff und Siede angeführte Anlage der Firma Grisson auf dem Hauptbahnhof in Essen ist schon längst wieder ausser Betrieb gesetzt, da sich die Zellen nicht bewährt haben.

der antreibenden Wagenachse und der wechselnden Fahrtrichtung ein ruhiges Licht erzeugt werden kann. Gleichzeitig muss dabei die Maschine mit der Beleuchtung noch die Ladung der Batterieen übernehmen können. Da eine Bedienung während des Betriebes naturgemäss ausgeschlossen ist, so müssen die Apparate selbsttätig wirken. Bei den besonders ungünstigen Verhältnissen im Eisenbahnbetrieb, bei welchem die meist elektrisch oder mechanisch betätigten Apparate dem Eindringen von Staub, Russ, Feuchtigkeit ausgesetzt sind, ferner häufigem Temperaturwechsel und fortwährenden Erschütterungen unterliegen, geben diese Apparate vielfach Anlass zu Störungen in der Beleuchtung.

Die Verwaltung der Preussischen Staatsbahnen stellte deshalb, bevor sie der Verwendung der elektrischen Beleuchtung näher trat, die Forderung auf, dass für die Einführung dieser Beleuchtung nur ein System Berücksichtigung finden könne, welches keine beweglichen Regelungs- und Schaltapparate benötigt[1]). So unerfüllbar diese Forderung anfänglich erscheinen musste, so gelang es doch mit der Zeit, derselben zu entsprechen. Für die Regelung der schwankenden Spannung werden Eisendrahtwiderstände vor die einzelnen Lampen geschaltet, so dass gleichzeitig während der Beleuchtung auch die Ladung der Batterieen stattfinden kann. Diese Eisendrahtwiderstände sind auf gleiche Weise konstruiert, wie diejenigen, welche bei den Nernstlampen Verwendung finden. Es wurde ferner von Dr. Rosenberg eine Maschine erfunden, welche bei Aenderung der Fahrtrichtung stets Strom in gleicher Richtung und ausserdem trotz wechselnder Fahrgeschwindigkeit innerhalb grosser Umdrehungsintervallen konstante Leistung gibt, und schliesslich wurde auch der selbsttätige Aus- und Einschalter vermieden, welcher notwendig ist, um bei einer bestimmten Zuggeschwindigkeit die Maschine mit Erreichung der Spannung der Akkumulatorenbatterie auf das Lichtnetz zu schalten, ebenso bei Abnahme der Maschinenspannung selbsttätig auszuschalten, und zwar wurde dies erreicht durch die Verwendung von Alumininiumzellen[2]). Die Schaltung dieses Zugbeleuchtungssystems geht aus Fig. 294 hervor. Das Schema ist ohne weiteres verständlich. Auf die Bedeutung des in der Abbildung angegebenen Widerstandes für die Aluminiumzelle wird weiter unten eingegangen werden.

[1]) Wichert, „Die elektrische Beleuchtung einiger D-Züge der Preussischen Staatsbahn-Verwaltung", Glasers Ann. 51, Nr. 604 (1902).

[2]) Näheres über dieses System siehe Dr. Büttner, „Die neueren Einrichtungen der elektrischen Beleuchtung einiger D-Züge der Preussischen Staatsbahn-Verwaltung", Glasers Ann. 56, Nr. 670 bis 672 (1905).

Die Verwendung der Aluminiumzelle ist natürlich nur angängig mit einer Bauart, bei welcher die Möglichkeit eines Versagens ausgeschlossen ist, welche eine Bedienung während der Fahrt nicht benötigt und eine Revision nur in längeren Zwischenräumen erfordert. Auf Grund der Erfahrungen, welche die Akkumulatoren-Fabrik A.-G. durch eingehendes Studium derartiger Zellen bereits gewonnen hatte, erschien zunächst von allen bekannten Zellen nur eine solche mit einem Elektrolyt von doppeltkohlensaurem Ammonium, wie derselbe Herrn Dr. Liebenow patentiert ist (D. R.-P. Nr. 110740), als die zweckmässigste[1]). Neue Versuche, welche

Fig. 294.
Schaltung der Beleuchtungseinrichtung mit Aluminiumzellen eines Eisenbahn-Personenwagens nach dem System der Gesellschaft für elektrische Zugbeleuchtung.

ich mit diesen Zellen vornahm, zeigten jedoch, dass trotz aller Vorsicht es nicht gelang, eine auf die Dauer zuverlässig arbeitende Zelle hiernach herzustellen.

Zunächst ergab sich, dass als zweite Elektrode nur eine solche von Eisen in Frage kommen konnte. Nach einer Periode tadellosen Arbeitens, während welcher andauernd eine längere Zeit Strom aus einer Akkumulatorenbatterie von 40 Zellen in die Zelle geschickt, alsdann die Zelle wieder eine bestimmte Zeit zum Abschneiden gegen die Batterie ge-

[1]) Dr. Roloff und Dr. Siede schreiben irrtümlich diesen Elektrolyt Siemens & Halske zu, was ich hierdurch richtigstellen möchte.

schaltet war, versagte die Zelle plötzlich, indem sie beim Abschneiden Strom durchliess. Da hierbei beobachtet wurde, dass bei diesem Versagen lebhafte Gasentwicklung zunächst nur da an der Ableitung der Aluminiumplatte stattfand, wo dieselbe aus dem Elektrolyt heraustritt, und nicht an der gesamten Oberfläche der Platte, so wurde zunächst dafür gesorgt, dass diese Ableitungen einen fest haftenden, schützenden Ueberzug aus Hartgummi erhielten. Dieser Gummischutz ist für ein zuverlässiges Arbeiten der Zelle ganz unerlässlich, und es ist nach meinen Erfahrungen ausgeschlossen, Zellen ohne einen derartigen Schutz im praktischen Betrieb zu verwenden.

Nach dieser Verbesserung arbeiteten die Zellen ganz wesentlich zuverlässiger; immerhin gelang es nicht, trotz regelmässigen Zusatz von doppeltkohlensaurem Ammonium, ein plötzliches Nachlassen der Abschneidewirkung vollständig zu vermeiden. Nach längerer oder kürzerer Zeit liess die Zelle beim Abschneiden mehr oder weniger Strom durch, erhitzte sich hierdurch und alsdann hörte die Ventilwirkung fast vollständig auf. Erst nach Ersatz des ganzen Elektrolyten konnte die Zelle wieder vollständig zum Abschneiden gebracht werden. Abgesehen davon, dass durch häufigen Zusatz dieses Salzes und häufigen Ersatz des Elektrolyten der Betrieb mit solchen Zellen bei dem raschen Verbrauch desselben ziemlich kostspielig wurde, musste die Möglichkeit eines Versagens der Zelle die beabsichtigte praktische Verwendung verhindern. Es galt also nunmehr, einen neuen Elektrolyten für die doppeltkohlensaure Salzlösung zu finden. Andere organische Ammonsalze zu verwenden, die ja im Betriebe durch die Einwirkung des Stromes Zersetzung erleiden und daher eine teure Unterhaltung und ein unsicheres Arbeiten ergeben mussten, empfahl sich nicht Es konnte nur ein anorganisches Ammoniumsalz in Frage kommen. Pollak hatte im D. R.-P. Nr. 107 435 Phosphorsäure vorgeschlagen. Allein diese Säure ergab weder bei Blei, Nickel, noch bei Eisen als zweite Elektrode eine brauchbare, d. h. dauernd zuverlässig arbeitende Zelle. Natrium- und Kaliumsalze erwiesen sich in jeder Zusammensetzung als ungeeignet[1]).

Nach eingehenden Versuchen habe ich schliesslich eine Lösung von borsaurem Ammonium als brauchbaren Elektrolyten festgestellt, welcher mit Eisenplatten als zweite Elektrode in jeder Beziehung vollständig befriedigte. Erst dieser Elektrolyt ermöglichte es, die Verwendung der Aluminiumzelle für den beabsichtigten Zweck ins Auge zu fassen.

1) Die Zelle von Grisson arbeitet meines Wissens mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium.

Zellen mit borsaurem Ammonium befinden sich nun seit vier Jahren im praktischen Betrieb. Die ersten Aluminiumzellen für Eisenbahnwagen-Beleuchtung sind in Verwendung bei zwei Abteilwagen I. und II. Klasse der Königl. Sächsischen Staatsbahn für den Kurs Dresden—Lindau, welche im Frühjahr 1902 in Betrieb kamen. Jede Batterie eines Wagens hat 20 Elemente. Die Zellen müssen infolgedessen bei Stillstand des Wagens 40 Volt abschneiden. Auf der Preussischen Staatsbahn besitzen die D-Züge der Strecke Altona—Köln und Altona—Berlin elektrische Beleuchtungsanlagen mit Aluminiumzellen[1]). Die Maschinenanlage befindet sich im Gepäckwagen, die Anzahl der Elemente beträgt 32. Die Zellen haben somit eine Spannung von 64 Volt bei Stillstand des Zuges abzuschneiden. Während der Fahrt geht der Hauptstrom, welcher bei dieser Anlage bis zu 200 Amp. beträgt, durch vier parallel geschaltete Zellen. Obige D-Züge sind seit dem März 1903 in Betrieb. Sämtliche Zellen haben bis jetzt ohne jede Störung gearbeitet. Aluminium- und Eisenplatten sind während des Betriebes bis jetzt nicht ausgewechselt worden, und dürfte in absehbarer Zeit wohl nur der Ersatz von Eisenplatten infolge Durchrostens erforderlich werden.

In neuerer Zeit sind die nach dem Osten gehenden D-Züge der Preussischen Staatsbahn mit elektrischer Leselampen-Beleuchtung ausgerüstet, bei welchen gleichfalls für die Beleuchtungsanlage Aluminiumzellen Verwendung gefunden haben. Auch hier beträgt die abzuschneidende Spannung 64 Volt, die Betriebsstromstärke jedoch nur 70 Amp.

Die beistehende Fig. 295 stellt eine Aluminiumzelle Type Al X für 50 Amp. Stromdurchgang dar. Die Aluminiumplatten sind aus 2 mm starkem Blech geschnitten in den Abmessungen 160 : 190 mm. Die Ableitung hat einen Hartgummischutz, welcher direkt auf die Platte aufvulkanisiert ist, wie aus Fig. 296 ersichtlich ist. Das Eisenblech ist 1 mm dick und hat gleichfalls die Abmessungen 160 : 190 mm. Die leitende Verbindung der Platten wird durch Rundstäbe und Rohrstücke aus gleichem Material, die durch Schrauben an den Enden mit den Platten fest zusammengepresst werden, hergestellt. Die Platten sind seitlich auf Glasstützscheiben aufgehängt und mit Glasrohren voneinander isoliert. Der Plattenabstand beträgt etwa 9 mm. Der gesamte Plattensatz eines Elementes nimmt also 210 mm in der Länge ein. Das innere Längenmaass des Eisenblechgefässes ist 340 mm, so dass ein ausreichend grosser Raum für den Elektrolyten vorhanden ist, zum Zwecke, ein zu häufiges Nachfüllen der

1) Früher fuhren diese D-Züge Berlin—Frankfurt—Basel und Berlin—Köln.

Zelle mit verdünntem Elektrolyten zu vermeiden. Der Plattensatz wird im Gefäss durch eiserne, nach der Kastenstirnwand offene Kästen, welche den freien Raum erfüllen, festgehalten. Der Eisenkasten steht in einem Holzkasten, an dessen Stirnwand die Anschlussklemmen befestigt sind.

Fig. 295.

Als Material für die Aluminiumplatten wurde anfangs chemisch reines Aluminium benutzt. Jetzt wird gewöhnliches Handelsaluminium verwandt mit einem durchschnittlichen Gehalt von 98% an Aluminium, nachdem sich herausgestellt hatte, dass ein von ersterem verschiedenes Verhalten nicht festzustellen war. Beide Sorten bedürfen vorgängig einer Reinigung, und sind trotzdem die einzelnen Platten in ihrer Wirkung verschieden. Anfänglich schien es, als ob Platten aus Magnalium ein besseres Resultat ergaben.

Hartgummischutz

Fig. 296. Aluminiumplatte.

Die zuerst bezogenen Magnaliumplatten schnitten sofort tadellos ab, so dass sie einer vorhergehenden Formierung durch abwechselndes Stromdurchsenden — Laden — und Abschneidenlassen nicht bedurften. Die Verwendung dieses Materials ist unter D. R.-P. Nr. 153 516 geschützt. Bei späteren Sendungen verhielt sich Magnalium ebenso wie Aluminium. Die einzelnen Platten waren in ihrer Wirkung verschieden, so dass

Versuch 1.
Ladung mit 29 Ampères 1 Std.
Amp.
Zelle III 64 Volt Messung
Zelle III 32 " " " "
Z. III 32 Volt Messung
Min.

Fig. 297.

Für je 5 Amp. Betriebsstromstärke wird eine Aluminiumplatte der obigen Grösse genommen. Auf den Quadratdecimeter Oberfläche entfällt somit ein Strom von $^5/_6$ Amp. Zellen für eine Betriebsstromstärke von 50 Amp. haben zehn solcher Platten und elf Eisenplatten.

ein Vorteil in der Verwendung dieses Materials nicht gefunden werden konnte.

Die Reinigung der Aluminiumplatten erfolgt durch Stehenlassen in verdünnter Schwefelsäure von 1,2 spezifischem Gewicht, in welcher die Platten etwa zwei Tage bleiben. Darauf werden dieselben gründlich abgewaschen und abgebürstet.

Fig. 298.

In gleicher Weise müssen auch die Eisenplatten behandelt werden.

Nun werden diese Platten zum Element zusammengestellt, der Elektrolyt eingefüllt und mehrere Tage abwechselnd Strom durch die

Fig. 299.

Zelle geschickt und auf Abschneiden eingestellt, bis das Abschneiden sofort erfolgt. Die Dauer ist, je nach dem Plattenmaterial, verschieden. Schlechte Platten, d. h. solche, welche nach längerer Formierung noch schlecht abschneiden, werden ausgesondert. Sind die Platten gut, so wird der Elektrolyt erneuert, und die Zelle ist für den Gebrauch fertig. Nunmehr sind die Eisenplatten von einem dünnen braunen Oxydüberzug bedeckt, die Aluminiumplatten haben gleichfalls einen leichten bräunlichen Anflug.

Zur Illustration des Verhaltens der Zelle habe ich für diese Veröffentlichung drei Zellen Type Al VIII mit acht Aluminiumplatten für eine Stromstärke bis zu 40 Amp., welche einer derartigen Behandlung unterworfen und für den Gebrauch fertig waren, einer Reihe Messungen unterworfen, welche in den beistehenden Kurven (Fig. 297 bis 308) wiedergegeben sind. Die Zellen I und II waren bereits vor längerer Zeit fertig gestellt und wurden vom Lager genommen. Zelle III wurde erst für den Versuch fertiggestellt. Der Versuch 1 (Fig. 297) gibt die Resultate der Messungen an Zelle III nach der ersten Aufladung dieser drei Zellen mit 29 Amp. während 1 Stunde. Zuerst wurde an diese Zelle eine Spannung von 32 Volt (Messung I), alsdann von 64 Volt (Messung II) und schliesslich wiederum von 32 Volt (Messung III) gelegt. Aldann wurden (Versuch 2, Fig. 298) 23 Amp. 1 Stunde lang durch die drei Zellen geschickt, Zelle I auf Abschneiden gegen 70 Volt, Zelle II zuerst gegen 70, dann 40 und 34 Volt, Zelle III gegen 32 Volt geschaltet und die Messungen ausgeführt. Hieran schliessen sich die weiteren Versuche 3 bis 12, deren Resultate aus den Fig. 299 bis 308 zu ersehen sind.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist die Grösse des Reststromes in den einzelnen Zellen und mit jeder einzelnen Messung verschieden und hängt offenbar, abgesehen von dem Einfluss der grösseren oder geringeren Spannung, von einer Reihe von Umständen ab. Als solche wirken die jeweilige Beschaffenheit, grössere oder geringere Reinheit der Platten, die Zusammensetzung, die Temperatur des Elektro-

lyten, Dauer und Stärke des vorher durch die Zelle gegangenen Stromes. Die Zellen zeigen einen wesentlich geringeren Reststrom bei einer bestimmten Spannung, wenn zuvor eine höhere Spannung angelegt worden ist, als wenn die Zellen sofort gegen erstere Spannung geschaltet werden (siehe Versuch 1, Fig. 297). Mit der Benutzungsdauer wird der Reststrom immer geringer. Bei den Versuchen ist der Reststrom der Zelle III schon bei direktem Schalten gegen 32 Volt (Versuch 9) bereits nach 2 Minuten auf 0,002 Amp. gesunken, d. i. $^{4}/_{10000}$ Amp. pro Quadratdecimeter Oberfläche. Bei Zelle II wurde nach Versuch 8 der Elektrolyt erneuert ohne

Fig. 300.

Fig. 301.

Fig. 302.

merklichen Einfluss auf die Abschneidewirkung. Nach Versuch 10 wurden die Aluminiumplatten

Fig. 303.

Fig. 304.

Fig. 305.

mit Schwefelsäure abgewaschen und der Elektrolyt erneuert. Der Reststrom ist darauf erheblich grösser geworden, und erst eine Reihe von Umschaltungen ist nötig, um den früheren Wert wieder zu erhalten. Vielfach ist im Betrieb beobachtet worden, namentlich bei neuen Zellen, dass eine lange Dauer des Stromdurchganges den Reststrom, sowie den Stromstoss beim Einschalten auf Abschneiden erhöht (siehe Versuch 10 gegenüber Versuch 7). Ebenso wie der Reststrom immer kleiner wird mit der Benutzung, wie dies ja auch die Versuche zeigen, so verringert sich auch der anfängliche Stromstoss. Zellen, die jahrelang andauernd in Betrieb sind, zeigen am Ampèremeter der Schalttafel beim Schalten auf Abschneiden gar keinen Ausschlag, während neue Zellen stets einen mehr oder weniger grossen Ausschlag haben.

Wie die Grösse des Reststromes, so dürfte wohl auch die Grösse der kritischen Spannung, wie Dr. Franz Peters und Dr. A. E. Lange[1]) die Spannung nennen, bei welcher die Stromstärke beim Abschneiden nicht mehr sinkt, sondern anfängt zu steigen, eine verschiedene sein, je nach dem jeweiligen Plattenmaterial und verschiedenen äusseren Umständen. Messungen selbst habe ich hierüber nicht ausführen können.

Die Spannung der einzelnen Zellen während des Ladens war bei den einzelnen Zellen verschieden, sie nimmt während der Ladung ab, wie aus der nachstehenden Tabelle auf S. 806 hervorgeht, in welcher auch die Temperatur während der Ladung aufgezeichnet ist.

Auffallend ist bei den Messungen von Peters und Lange die hohe kritische Spannung von Kalium gegenüber der von Natrium, sowie die etwas geringere kritische Spannung von Ammonium gegenüber Kalium. Zellen von Kalium und Natrium sind allerdings ebenfalls zum Abschneiden auch ziemlich hoher Spannungen bis 110 Volt zu bringen. Nach kurzer Versuchszeit tritt jedoch plötzliches Versagen der Abschneide-

1) Elektrotechn. Zeitschr. **1905**, 751.

wirkungen ein, offenbar infolge der lösenden Wirkungen des Elektrolyten auf die isolierende Schicht der Aluminiumplatten. Ammoniak wirkt dagegen nicht lösend.

Es würde nun offenbar für die praktische Verwendung der Aluminiumzellen von grossem Vorteil sein, wenn es gelänge, eine brauchbare Zelle mit der Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisalzes herzustellen, da die Ammoniakzelle die unangenehme Eigenschaft hat, dass Ammoniak während des Betriebes entweicht und regelmässig wieder ersetzt werden muss und zudem des Geruches wegen unangenehm ist. Die Zelle kann deshalb für Zugbeleuchtungszwecke nicht innerhalb des Wagens selbst aufgestellt, sondern muss in einem Behälter am Wagenuntergestell leicht zugänglich angeordnet werden. Die Verwendung eines Alkalisalzes würde die Zelle geruchlos machen und für die Unterhaltung lediglich den Zusatz destillierten Wassers bedingen, als Ersatz für das zersetzte und verdunstete.

Fig. 306.

Fig. 307.

Fig. 308.

Der Zusatz von Ammoniak muss nach Vorschrift der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. je nach den Betriebsverhältnissen und der herrschenden Temperatur erfolgen. Bei Zugbeleuchtung wird bei deutschen Temperaturverhältnissen eine Nachfüllung etwa alle 4 Tage im Hochsommer, alle 10 bis 13 Tage im Winter erfolgen. Die Nachfüllflüssigkeit besteht in Ammoniak von 0,94 spezifischem Gewicht. Die Zelle erfordert also des Nachfüllens wegen eine regelmässige Bedienung in kürzeren Zwischenräumen, was bei einem selbsttätigen Ausschalter nicht der Fall ist. Für letzteren genügt ein regelmässiges Nachsehen während der Revisionszeit der Wagen. Infolge dieses Umstandes und in Anbetracht dessen, dass ein solcher Apparat sehr einfach und solid konstruiert werden kann und in seiner Wirkung nicht so empfindlich ist, wie die übrigen selbsttätigen Regelungsapparate einer Zugbeleuchtungsanlage, ziehen verschiedene Bahnverwaltungen den letzteren vor.

Naturgemäss muss auf die Reinheit des Elektrolyten sehr geachtet werden. Das Nachfüllen soll nur mit chemisch reiner Ammoniaklösung stattfinden.

Gehalt von Halogen- und Salpetersäure-

Versuch	Ladestromstärke	Ladedauer in Stunden	Spannung der einzelnen Zellen a) zu Anfang b) zu Ende } der Ladung			Temperatur in Grad
			I.	II.	III.	
1	29	1	a) 3,7	3,7	3,0	12
			b) 3,4	3,5	2,8	15,5
2	23	1	a) 4,2	3,8	3,2	—
			b) 3,8	3,3	2,8	—
3	30	1	a) 4,5	3,7	3,5	16
			b) 3,9	3,6	3,0	—
4	15	2	a) 3,6	3,1	3,0	17
			b) 3,6	3,0	2,9	20
5	29	3	a) 4,2	4,2	3,3	24
			b) —	—	—	—
6	40	2	a) —	—	—	—
			b) —	—	—	—
7	15	3½	a) 3,5	3,5	4,0	—
			b) —	—	—	—
8	35	2	a) 4,0	3,9	4,0	23
			b) 3,0	3,0	3,0	—
9	25	3	a) 3,1	3,0	3,0	—
			b) 2,8	2,8	2,7	—
10	30	5¾	a) 3,6	—	—	16
			b) 2,6	—	—	23
11	35	1¾	a) 3,5	—	—	17
			b) 2,8	—	—	19,5
12	21	2	a) 3,5	—	—	16,5
			b) 2,6	—	—	18

Ionen wirken nachteilig und bringen die Zelle zum Versagen. Schwefelsäure-Ionen dagegen wirken nicht direkt nachteilig, und haben Zellen mit etwas Schwefelsäurezusatz gut gearbeitet.

Es ist ganz zweifellos, dass die Natur der zweiten Elektrode für das Abschneiden der Zelle gleichfalls von wesentlichem Einfluss ist. Der Elektrolyt darf mit dieser Elektrode keine lösliche Verbindung bilden. Die Eisenplatten sollen einen gleichmässig hellbraunen Ueberzug haben. Je dunkler derselbe ist, um so weniger gut scheint die Zelle abzuschneiden. Sehen die Platten offenbar infolge Reduktion des Eisenoxyds zu Eisenoxydoxydul jedoch schwarz aus, was bei längerem Stehen ohne Benutzung vorgekommen ist, so tritt ein Versagen der Zelle ein. Eine gut abschneidende Zelle hat stets einen klaren Elektrolyt. Lässt die Zelle einen nennenswerten Strom durch, so färbt sich der Elektrolyt rasch trübe infolge ausgeschiedenen Aluminiumoxyds.

Ist eine Zelle längere Zeit ausser Betrieb gewesen, so lässt sie beim Einschalten auf Abschneiden anfangs einen mehr oder weniger starken Strom durch, welcher allmählich kleiner wird. Der Stromstoss kann so stark werden, dass die Sicherung durchschlagen wird. Um dieses zu verhüten, wird die Zelle, bevor sie in den Betrieb eingeschaltet wird, wenige Minuten mit der Batterie über einen Widerstand *W* (siehe Fig. 294) verbunden. Je älter die Zelle ist, desto kleiner ist der Stromstoss beim Einschalten.

Bei höherer Temperatur schneiden die Zellen weniger gut ab und versagen schliesslich bei Temperaturen von über 70°.

Das plötzliche Versagen von Zellen, wie es bei anderen Elektrolyten vielfach stattfindet, ist, meines Erachtens, wie folgt zu erklären. Der Reststrom beim Abschneiden rührt von geringen Stromdurchlässen der isolierenden Schicht her. Es bilden sich in dieser Schicht kleine Oeffnungen, die sich rasch wieder schliessen, um an anderen Stellen wieder zu erscheinen. An dem betreffenden Durchbruchsort entsteht Erhitzung, welche bei Anhäufung solcher Stromdurchbrüche an einer Stelle zu einer schnelleren Lösung der Schicht durch den angreifenden Elektrolyt führen können, wodurch schliesslich ein Versagen eintritt. Eine Zelle, die während des Abschneidens einen grösseren Strom durchlässt, erhitzt den Elektrolyt ausserordentlich schnell, selbst wenn der Strom noch so schwach ist, dass er beim Durchgang in andere Richtung von keinem Einfluss auf die Temperatur der Zelle gewesen wäre. Der Strom geht zunächst nur an einer, bezw. einigen wenigen Stellen durch und hat dabei offenbar einen grossen Widerstand zu überwinden. An der Durchgangsstelle wird die Aluminiumplatte angefressen und nach der Tiefe zu ausgehöhlt, so dass sich dort schliesslich ein Loch bildet. Der Elektrolyt wird schnell trübe. In den meisten Fällen tritt das Versagen an Stellen ein, an denen die Platten mit anderen Körpern in Berührung sind, so z. B. an den Stellen, wo die Glasrohre an den Platten anliegen. Diese Erscheinung scheint darin begründet zu sein, dass die beim Stromdurchgang entwickelte Wärme die geringe Flüssigkeitsmenge an diesen Stellen schneller erwärmt, als an der freien, an allen Seiten von Flüssigkeit umspülten Oberfläche.

Die Preisliste der Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, über Polarisationszellen enthält die Typen Al I bis Al XVI für Stromstärken von 5 bis 80 Amp. in Intervallen von 5 Amp. Das Gewicht der kleinsten Type ist 14 kg, das der grössten Type 53 kg. Für grössere Stromstärken als 80 Amp. schaltet man zweckmässig entsprechend kleinere Zellen parallel, um zu grosse Abmessungen einer Zelle zu vermeiden. Für höhere Spannungen als 110 Volt wird empfohlen, mehrere Zellen hintereinander zu schalten [1]).

Die Zellen werden fertig montiert geliefert, und ist daher zur Inbetriebnahme nur Elektrolyt

1) Entsprechend dem verschieden grossen Reststrom der einzelnen Zellen verteilt sich auch bei Hintereinanderschaltung zweier oder mehrerer Zellen die abzuschneidende Spannung ungleich zwischen den einzelnen Zellen.

einzufüllen und alsdann einige Minuten unter Vorschalten eines Widerstandes auf Abschneiden zu schalten.

Für die Bedienung enthält die Liste noch folgende Angaben:

„Es ist stets sorgfältig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit die Elektroden vollständig bedeckt (etwa 1 bis 2 cm über der Plattenoberkante steht) und ferner stets genügend Ammoniak im Elektrolyt enthalten ist. Zu diesem Zweck ist in bestimmten Zeiträumen, welche von der Beanspruchung und der Temperatur abhängen, etwas Ammoniak von 0,94 spezifischem Gewicht nachzufüllen. Wird eine Zelle im Betriebe warm oder lässt etwas Strom durch, so ist dies ein Zeichen, dass häufiger Ammoniak zuzusetzen ist. Es ist dann nötig, den alten Elektrolyt zu entfernen, die Zelle mit destilliertem Wasser auszuspülen und neuen Elektrolyt einzufüllen. Die alte Flüssigkeit kann, vorausgesetzt, dass sie nicht noch anderweitig verunreinigt ist, nach Absetzen wieder verwendet werden.

Fig. 309.

Soll eine Zelle längere Zeit nicht benutzt werden, so empfiehlt es sich, den Elektrolyt abzuziehen. Wird die Zelle wieder in Gebrauch genommen, so ist zu beachten, dass dieselbe beim Einschalten nicht sofort abschneiden, sondern zuerst Strom durchlassen wird. Es ist daher zweckmässig, in solchem Falle zunächst einen Widerstand vorzuschalten. Die durch die Zelle gehende Stromstärke fällt innerhalb

weniger Minuten auf Null und schneidet die Zelle dann vollständig ab."

Auf eine eigentümliche Erfahrung möchte ich bei dieser Gelegenheit noch aufmerksam machen. Die Konstruktion der Aluminiumzellen ist, wie oben beschrieben, derart, dass die Ableitung der einzelnen Platten mit Hartgummischutz versehen und oberhalb des Elektrolyten mit Aluminiumzwischenstücken untereinander verschraubt sind. In dieser Form wurden die Zellen in die Wagen der Sächsischen Staatsbahn zuerst eingebaut. Bei der Konstruktion der Zellen, welche für die Preussische Staatsbahn ein Jahr später zur Ablieferung kommen sollten, wurde gesucht, eine Vereinfachung im Aufbau dadurch herbeizuführen, dass die einzelnen Aluminiumplatten unterhalb des Elektrolyten durch Aluminiumstege und Schrauben verbunden wurden und dass nur ein Aluminiumstab als Ableitung mit Hartgummischutz versehen war. Es war nicht vorauszusehen, dass diese Aenderung im Aufbau der Zelle von nachteiligem Einfluss auf das Funktionieren sein konnte, jedoch hat sich gleich in der ersten Betriebszeit herausgestellt, dass Zellen in derartiger Ausführung nicht brauchbar waren. Während des Betriebes zeigten die Zellen eine Erwärmung, die nicht eintreten sollte und die in den verschiedenen Zellen ausserordentlich verschieden war, obgleich der durchgehende Strom stets nahezu derselbe war. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass bei derartigen Zellen während des Stromdurchganges nur einzelne Platten Gas entwickeln. Es stellte sich mithin heraus, dass eine Anzahl von Platten nicht mitgearbeitet hatten, die Zahl der wenigen Platten, welche arbeiteten, war jedoch für die durchgehende Stromstärke zu gering, infolgedessen sich der Elektrolyt erwärmen musste. Die anderen Platten waren also offenbar isoliert. Trotz sorgfältiger Verschraubung der Platten war es nicht möglich, diesen Uebelstand zu beseitigen und musste infolgedessen die Anordnung der Zellen so, wie zuerst vorgesehen, ausgeführt werden, dass die Fahne jeder Platte aus dem Elektrolyt herausragt und mit Hartgummischutz versehen wurde. Nachdem diese Abänderung getroffen war, haben die Zellen in jeder Beziehung zufriedenstellend funktioniert.

Schliesslich möchte ich noch eine Schaltung für Zugbeleuchtung erwähnen, welche durch die Gesellschaft für elektrische Zugbeleuchtung in zwei Wagen der Königl. Preussischen Staatsbahn eingerichtet worden ist. Hier wurden Aluminiumzellen nicht nur für Aus- und Einschalten der Maschine verwandt, sondern auch an Stelle eines Polwechslers, damit die Maschine den Strom bei wechselnder Fahrtrichtung doch stets in gleichem Sinne für die Ladung der Batterie liefert. Die Schaltung, welche von Herrn Dr. Rosenberg vorgeschlagen ist, ist in Fig. 309 dargestellt. Sie entspricht der Grätzschen Schaltung für Wechselstrom. Durch die Konstruktion der Rosenberg-Maschine ist eine derartige Anordnung, welche ja immerhin ziemlich kompliziert ist, überflüssig geworden.

Ausser für Zugbeleuchtungszwecke finden die Zellen Anwendung für elektrische Centralen mit Windmotorenbetrieb, deren maschinelle Einrichtung ja im grossen Ganzen den Zugbeleuchtungsanlagen entspricht, nur mit dem Unterschied, dass die Anlagen während des Betriebes unter Wartung stehen, was ja bei Zugbeleuchtung nicht der Fall ist, und dass die Spannung meist eine höhere ist, etwa 110 bis 120 Volt.

In der bisher besprochenen Verwendung der Aluminiumzellen ist lediglich die Ventilwirkung derselben benutzt.

Für die Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom dürften Aluminiumzellen wohl kaum praktisch in Betracht kommen. Die Erwärmung ist so beträchtlich, dass nur bei gleichzeitiger Kühlung und Verwendung von im Verhältnis zur Stromstärke sehr grossen und teuren Zellen auf die Dauer ein befriedigendes Arbeiten möglich ist, so dass maschinelle Umformung vorteilhafter erscheint.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass ich bei meinen Versuchen mit Aluminiumzellen in vorzüglicher Weise von den Beamten der Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, den Herren Kerber und Anders, unterstützt worden bin.

(Eingegangen: 18. Oktober.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN.

78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart vom 16. bis 22. September 1906.

Bericht von *H. Grossmann.*

(Fortsetzung von S. 789.)

II.

Kombinierte Sitzung der Sektionen Chemie und Mineralogie, bezw. Geologie.

Professor Potonié-Berlin: **Die Entstehung der Steinkohle.**

Er zeigte eine grosse Reihe von prachtvollen Lichtbildern. Nach seiner Anschauung ist die Anschwemmungs-(Transport-)Theorie, welche die Entstehung auf Anschwemmung von pflanzlichen Produkten herleitet — auch als Allochthonie bezeichnet —, nicht richtig,

vielmehr sind die Steinkohlen unter intermediärer Bildung von Torf und Pflanzen, die an Ort und Stelle gewachsen sind, entstanden. Die Bildung ist demnach als autochton zu bezeichnen. Derartige Bildungen sind auch heute noch an einzelnen Orten zu beobachten, z. B. in den Havelgegenden bei Berlin, wo auf dem durch Verwesung pflanzlicher Reste entstandenen Faulschlamm (Sapropel) eine üppige Vegetation gedeiht. Die Theorieen des Vortragenden sind ausführlich in seinem Buch über die Entstehung der Steinkohle (Gebr. Bornträger, Berlin) dargelegt.

W. Müller-Mülhausen: **Ueber die Bildung von Quarz und Silikaten aus wässeriger Lösung** (nach gemeinschaftlichen Versuchen mit Königsberger).

Vortragender besprach zunächst das Ziel und die Methodik der Untersuchung. Zweck der Untersuchung ist Feststellung der Bildungsbedingungen der Kluftmineralien, der Hauptunterschied der Untersuchungsmethode gegen frühere Untersuchungen war die Trennung der erhaltenen Gemenge und damit der beim Erkalten aus dieser auskristallisierenden Produkte von den durch direkte chemische Einwirkung auf die angewandten Substanzen erhaltenen. Hauptsächlich wurde die Einwirkung von Wasser, Bikarbonatlösung, sowie von Mischungen letzterer mit Kohlensäure auf Glas und Obsidian untersucht. Durch Zersetzung mit reinem Wasser entstehen in beiden Fällen Chalcedon, Quarz, Tridymit, von feststellbaren Silikaten im Falle von Glas Feldspat, beim Obsidian Aegirinaugit. Zusatz von Salzen drängt die Bildung labiler Verbindungen zurück, Zusatz von Kohlensäure verringert den Gesamtangriff wesentlich. Im Filterrohr scheidet sich der Hauptsache nach nur Quarz aus, offenbar beim Abkühlen durch Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichtes zu Ungunsten der Kieselsäure, die in der stabilen Form als Quarz ausfällt.

Professor C. Dölter-Graz: **Ueber die Anwendung der Phasenregel auf die Silikatbildung.**

Die Phasenregel ist auch bei der Silikatbildung anwendbar, doch kommen bei der Bildung der Natur infolge vieler Komponenten Komplikationen vor

Bei den Silikatschmelzen sind stabile Gleichgewichte selten, zumeist treten labile Gleichgewichte auf, da Uebersättigungen nur sehr langsam aufgehoben werden; die Reaktionsgeschwindigkeit ist in zähen Schmelzen eine sehr geringe, insbesondere ist die Kristallisationsgeschwindigkeit meist gering. Infolge der oft äusserst kleinen Werte der Schmelzgeschwindigkeit ist auch im schwachen Schmelzpunkt schwer ausfindig zu machen, anderseits hängt der Fehler eines solchen auch mit der thermolytischen Dissociation zusammen.

In der Natur trat bei polymorphen Silikaten sehr häufig ein Pseudogleichgewicht auf, so bei Hornblende-Augit, bei Quarz-Tridymit.

Die Ausscheidungstemperatur des Quarzes ist etwa 900°, aber diese Temperatur bildet sich z. B. bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Wolframsäure-Tridymit, der sich bei 950° sehr langsam in Quarz umwandelt, es tritt hier häufig im Gebiet auf, indem beide Phasen, Quarz und Tridymit, stabil sind. Unter 900° kann man amorphe geschmolzene Kieselsäure unter Anwendung von Natronwolframat in Quarz umwandeln, wobei schon 1 % Wolframsäure wirksam ist; bei grösseren Mengen letzterer wächst die Kristallisationsgeschwindigkeit, es scheint daher diese Säure teilweise katalytisch zu wirken.

Auch in wässerigen Lösungen scheint Tridymit bei manchen Versuchen neben Quarz sogar unter 500° sich zu bilden, was in der Natur niemals der Fall ist; doch ist in wässerigen Lösungen der Einfluss der Konzentration ein sehr grosser, es scheinen aber mitunter auch in diesen Pseudogleichgewichte einzutreten.

Professor Marckwald-Berlin: **Ueber Uranerze aus Deutsch-Ost-Afrika.**

In Glimmerbrüchen im Urugurugebirge (Bezirk Morogova) findet sich in den Glimmer eingesprengt kristallisierte Pechblende von grosser Reinheit. Ihr Gehalt an U_3O_8 beträgt etwa 88 %. Die Kristalle sind unter Pseudomorphose bis zu mehr oder minder dicker Schicht in eine gelbe Substanz umgewandelt, welche sich als Uranylkarbonat $UO_2 \cdot CO_3$ erwies. Dieser eigentümliche Verwitterungsprozess bietet deswegen besonderes Interesse, weil das Uranylkarbonat bisher nur in Form von Doppelsalzen bekannt war, welche teils, wie die Alkalisalze, künstlich hergestellt, teils, wie der Liebizit, ein wasserhaltiges Calcium-Uranylkarbonat, als Mineral aufgefunden wurden.

Das Uranerz ist infolge seines hohen Urangehaltes durch hohe Radioaktivität ausgezeichnet, welche diejenige der Joachimsthaler-Pechblende um etwa 20 % übertrifft.

Ob das Vorkommen eine technische Verwertung verlohnt, ist noch nicht zu übersehen.

Professor Wedekind-Tübingen: **Ueber natürliche Zirkonerde.**

Die Zirkonerde (Zirkonoxyd), welche in der Nernst-Lampe technische Verwendung findet, wurde bisher aus dem sogen. Zirkon (Zirkonsilikat) mit Hilfe verschiedener chemischer Operationen künstlich dargestellt. Vor einigen Jahren wurde nun diese seltene Erde als solche in Brasilien aufgefunden, und zwar in solchen Mengen, dass das neue Mineral als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Zirkonpräparaten mit dem alten Zirkon konkurrieren kann. Die reinste Varietät ist zudem für manche Zwecke direkt verwendbar, da sie bis zu 98 % Zirkonoxyd enthält; diese Sorte bildet prächtige, glänzende, nierenartige Stücke von glaskopfartigem Aussehen. Am häufigsten kommt die natürliche Zirkonerde als Bruchstein von schwachkristallinischem Aussehen vor; derselbe ist ebenfalls sehr reich an Oxyd, welches von den vorhandenen Verunreinigungen (Eisen, Titan und Kieselsäure) leicht befreit werden kann. Die dritte Varietät besteht aus unansehnlichen, rundgeschliffenen Geröllsteinen, deren Gehalt an Oxyd immer noch grösser ist, als derjenige des alten Zirkons. Der Vortragende hat die einzelnen Varietäten analysiert und hebt hervor, dass sich das gepulverte Mineral sehr leicht mit Schwefelsäure aufschliessen lässt. Ferner lässt sich dasselbe durch Magnesium im Wasserstoffstrom zu einem Gemenge von Zirkon und Zirkonwasserstoff reduzieren, aus welchem man mit Leichtigkeit die bisher schwer zugänglichen wasserfreien Halogenverbindungen des Zirkons darstellen kann.

Kombinierte Sitzung der Sektionen Chemie und Physik.

Professor H. Kaufmann-Stuttgart: **Ueber Farbe und chemische Konstitution.**

Der Vortragende besprach zuerst einige chromophore Gruppen, die sich als besonders wirksam erwiesen haben. Dahin gehört z. B. die Nitrosogruppe NO, die, in Kohlenwasserstoffe eingeführt, blaue bis grüne Farbe hervorruft. Das Carbonyl CO ist viel schwächer und macht sich meist erst dann bemerkbar, wenn es zweimal vorhanden ist. Ein Chromophor von besonderem Interesse bildet die Aethylenbindung:

$$>C=C<$$

Die Mehrzahl der ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthält eine oder mehrere solcher Bindungen. Farbe tritt aber erst dann auf, wenn sie sich mindestens

dreimal vorfinden und auch dann nur bei folgender Anordnung:

$$
\begin{array}{l}
C = C \\
\quad | \\
\quad C = C \\
\quad | \\
C = C
\end{array}
$$

Die Wirksamkeit der Aethylenbindungen steht mit ihrem chemischen Charakter im Zusammenhang, und im allgemeinen hat die Regel Geltung, dass diejenigen Aethylenbindungen, welche als Chromophore tätig sind, zugleich sich auch durch grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Kombiniert mit Carbonyl ergeben die Aethylenbindungen neue, oft sehr wirksame Chromophore, z. B. bei den von Staudinger entdeckten Ketenen, für welche die Gruppierung:

$$>C = CO$$

charakteristisch ist. Ein die Farbe auffallend begünstigendes Moment bildet der ringförmige Zusammenschluss der Chromophore, wofür insbesondere die von Stobbe dargestellten Fulgide einen schönen Beleg bieten.

Ein ringförmiger Zusammenschluss von Wichtigkeit hat sich in den Chinonen, den Urtypen farbiger aromatischer Verbindungen vollzogen. v. Kostanecki und Haller haben zum erstenmal darauf hingewiesen, dass die Chinone:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
HC & & CH \\
\| & & \| \\
HC & & CH \\
 & CO &
\end{array}
\quad \text{und} \quad
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
HC & & CO \\
\| & & | \\
HC & & CH \\
 & CH &
\end{array}
$$

sich aus vier Chromophoren aufbauen, nämlich ausser aus den beiden Carbonylen noch aus zwei Aethylenbindungen. Dass die letzteren stark mitbeteiligt sind, lässt sich exakt beweisen; denn ersetzt man diese Bindungen durch einfache Kohlenstoffbindungen, so gelangt man zum Diketonhexamethylen:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
H_2C & & CH_2 \\
| & & | \\
H_2C & & CH_2 \\
 & CO &
\end{array}
$$

einer vollständig weissen Substanz. Metachinone lassen sich strukturchemisch aus Carbonylen und zwei Aethylenbindungen nicht zusammenfügen und sind daher, wenn überhaupt möglich, höchstwahrscheinlich gar nicht durch Farbe ausgezeichnet.

Die Chemie verfügt im grossen ganzen über drei Mittel zur Verstärkung der Farbe eines Chromogens, d. h. eines Chromophores enthaltenden Stoffes.

Das erste Mittel besteht darin, dass man weitere Chromophore in das Chromogen einfügt, wobei aber zu beachten ist, dass die Wirkung keineswegs eine additive ist.

Das zweite Mittel wird durch die Salzbildung geboten; im einfachsten Falle addiert ein basisches Chromophor, wie etwa $>C = N-$, Säure und verstärkt dadurch seine farbgebende Eigenschaft. In anderen Fällen wird erst durch die Salzbildung das Chromophor erzeugt, wie z. B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen, deren chinoïde Struktur jetzt dank den umfassenden Untersuchungen Baeyers sicher erwiesen ist. Die Halochromie dagegen ist noch in den wenigsten Fällen aufgeklärt. Auch ist die Annahme Baeyers, dass sie mit ionisierbaren Valenzen, die zugleich chromophor seien, zusammenhänge, nach den Darlegungen Hantzschs nicht einwandsfrei.

Das dritte Mittel besteht in der Einführung eines Auxochroms, d. h. einer Gruppe, die, ohne ein Chromophor zu sein, die Farbe in hohem Maasse beeinflussen kann. Die Auxochrome entfalten ihre volle Wirksamkeit zumeist erst dann, wenn zwischen sie und den Chromophoren ein Benzol- oder ein ähnlicher Ring eingeschoben ist. Hantzsch hat Nitrokörper näher untersucht und die Ansicht ausgesprochen, dass durch den Eintritt eines Auxochroms die Umlagerungen einem chinoïden Stoff ermöglicht werde und dass die auxochromhaltigen farbigen Nitroderivate des Benzols, speziell die Nitrophenolsalze, chinoïd seien. Gegen diese Ansicht spricht der Umstand, dass das *m*-Nitrophenol sich wie die *o*- und *p*-Isomeren verhält, dass also das Salz dieser *m*-Verbindung chinoïd sein müsste. Berücksichtigt man den grossen Einfluss, den Auxochrome auch bei farblosen Stoffen aufweisen, und zieht ferner die Theorie der Partialvalenzen, die als Konsequenz der Elektronenlehre sehr viel innere Wahrscheinlichkeit hat, herein, so stösst man auf eine etwas abweichende Auffassung. Das *p*-Nitranilin z. B. erhält eine Formel wie:

$$
\begin{array}{c}
\dot{O} \quad \dot{O} \\
\diagdown\!\!\diagdown \;\; /\!/ \\
N \\
\| \\
\text{(Benzolring)} \\
\| \\
NH_2 \\
\vdots
\end{array}
$$

die ohne eine Spur von Umlagerung anzudeuten eine grosse Aehnlichkeit mit der Chinonformel besitzt. Der Benzolring erscheint in einem mittleren Zustand, der noch sehr ähnlich dem des Benzols ist, aber doch schon dem der Chinone nähertritt; diese Auffassung wird durch die schönen Versuche Balys aufs beste bestätigt.

Zusammenfassend kann man aussprechen, dass die Valenzen, ihre Natur und ihre Verteilung die wichtigsten Faktore beim Zustandekommen der Farbe sind.

In der Diskussion sprachen Professor A. von Baeyer-München und Professor H. Hantzsch-Leipzig. Besonders letzterer vertritt in Bezug auf das vorliegende Problem von dem Vortragenden verschiedene Anschauungen. Man war jedoch allgemein der Ansicht, dass die Frage zu einer definitiven Erledigung noch nicht spruchreif war. Vergl. auch die im letzten Ferien-Heft der Berichte erschienenen Arbeiten von Kaufmann und Franck, S. 2722, und von Hantzsch, „Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen“, S. 3072, und „Ueber Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern“, S. 3080.

Professor Wedekind-Tübingen: **Ueber magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen.**

Der Vortragende hat schon vor einiger Zeit magnetische Manganverbindungen dargestellt — bisher waren nur gewisse magnetische Legierungen des an und für sich unmagnetischen Mangans bekannt (Heusler) — und über deren Eigenschaften auf der vorjährigen Versammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Karlsruhe berichtet. Die genannten Verbindungen sind nach bestimmten stöchiometrischen Quantitäten zusammengesetzt und enthalten als zweite Komponente Elemente, wie Bor, Antimon, Phosphor u. a., welche ebenfalls an sich nicht magnetisch sind. Sehr be-

merkenswert ist die Tatsache, dass die genannten Substanzen einen ziemlich starken remanenten Magnetismus besitzen, und dass sowohl die kompakten Stücke, als auch die gepressten Pulver als permanente Magnete wirken.

Ein Präparatenglas, das mit dem magnetisierten Manganboridpulver gefüllt und an einem Kokonfaden aufgehängt ist, stellt sich in den magnetischen Meridian ein. Schüttelt man das Gläschen, so verschwinden die Pole und damit die Richtfähigkeit. Im weiteren Verlauf der Untersuchung hat sich gezeigt, dass die Magnetisierbarkeit unter den Manganverbindungen viel verbreiteter ist, als man vermuten konnte; besonderes Interesse verdient die Verbindung des Mangans mit dem Wismut, welche stark magnetisch ist, obwohl das Wismut ein typisch diamagnetisches Metall ist. Manche Manganverbindungen sind an sich unmagnetisch, werden aber merkwürdigerweise durch Erhitzen auf hohe Temperatur magnetisierbar; hierher gehört das Schwefelmangan und die Verbindung von Mangan und Arsen. Auch das Mangancarbid ist schwach magnetisch. Das entsprechende Silicid ist hingegen nicht magnetisierbar, selbst wenn es hoch erhitzt wird. Sehr interessant gestaltete sich die Untersuchung der Manganstickstoffverbindungen; es zeigte sich, dass man eine Magnetisierung des Mangans durch elementaren, bezw. gebundenen Stickstoff (Ammoniakgas) bei den Temperaturen des Gasofens nicht erreichen kann, wohl aber bei 2000° und bei Anwendung von Ammoniak. Das erhaltene mattgraue Produkt enthält nur sehr wenig Stickstoff, zeigt aber ganz veränderte Eigenschaften, denn es springt an den Magneten wie Eisen. Eine sehr wichtige Rolle scheinen bei diesen Magnetisierungen die hohen Temperaturen (von 2000 bis 2500°) zu spielen, denn es gelang, unter diesen Bedingungen Mangan auch im Sauerstoffstrom in den magnetischen Zustand überzuführen. Auch ein Salz des Mangans ist magnetisch, und zwar das wasserfreie Manganjodür; da letzteres sehr hygroskopisch ist, so lässt sich das Phänomen nur vorübergehend beobachten. Gewisse Verbindungen des Chroms scheinen ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, magnetisierbar zu sein.

Man muss also nach diesen Ergebnissen zwei Arten des Magnetismus unterscheiden, den lange bekannten atomistischen, wie ihn das Eisen, Nickel und Kobalt zeigen, und den molekularen, wie er aus der Existenz von magnetischen Legierungen und von Verbindungen aus unmagnetischen Komponenten anzunehmen ist.

Professor Wedekind-Tübingen: **Ueber eine mit grüner Chemieluminescenz verbundene Reaktion.**

Eine prachtvolle grüne Luminescenzerscheinung, analog den in letzter Zeit besonders von Trautz studierten Luminescenzreaktionen, beobachtete der Vortragende zufällig, als er ätherische Lösungen von Chloropikrin $Cl_3C(NO_2)$ und Phenylmagnesiumbromid zusammenbrachte. Der Versuch ist deswegen instruktiv, weil die grüne Flamme sich unter Aether befindet, ohne dass letzterer sich entzündet. Das erwartete Nitrotriphenylmethan $NO_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ konnte nicht erhalten werden; aus dem Reaktionsgemisch liess sich bisher nur Diphenyl isolieren.

Dr. Trautz-Freiburg i. B.: **Ueber Beiträge über Photochemie.**

Aus der Tatsache der Verschiebbarkeit chemischer Gleichgewichte bei gleichbleibender Temperatur durch Licht ergibt sich, dass die Möglichkeit von Verzögerung chemischer Gesamtreaktionen bei gleichbleibender thermometrischer Temperatur durch blosse Aenderung der Strahlungszusammensetzung im System wohl zu erwarten ist. Die bisher übliche Ansicht war, dass die Wirkung des Lichtes vergleichbar sei derjenigen hoher Temperaturen; hiernach wären Reaktionsverzögerungen unmöglich, ebenso wie grosse Temperaturkoëffizienten bei photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten (siehe weiter unten). Bei Verzögerungsversuchen von Chastaing (Ann. de chim. 1877) war die Temperatur bei verglichenen Versuchen nicht gleich, so dass diese Versuche, abgesehen von anderen Einwänden, die man gegen Chastaings Methode erheben kann, in keiner Weise für Reaktionsverzögerung beweisend sein können, wie das Ostwald (Lehrb. d. Allg. Chemie **2**, 1) und Nernst (Theoretische Chemie) durch Unterdrückung der Chastaingschen Ergebnisse in ihren Darstellungen der Photochemie bekräftigt haben. M. Trautz hat mit cand. F. Thomas zum ersten Male einwandfrei bei auf $^1/_{20}$° gleicher thermometrischer Temperatur Reaktionsverzögerungen beobachtet. Die Geschwindigkeit folgender Reaktionen war im:

	Violett	Dunkel	Rot
Oxydation von Na_2S in Wasser . . .	160	239	302
„ „ Cu_2Cl_2, ammoniakalisch	190	254	270
„ „ Cu_2Cl_2, salzsauer . . .	59	211	164
„ „ Pyrogallol in Wasser .	55	70	75
„ „ Benzaldehyd in Alkohol	350	20	15
Zerfall von H_2O_2 etwa dreiprozentig .	149	62	57

Auf Grund vieler Versuche ist wahrscheinlich, dass jede Reaktion durch ein Spektrum, ihre Gegenreaktion durch ein anderes Spektrum beschleunigt, bezw. hervorgerufen wird. Dieser Umstand lässt manche Schlüsse zu auf physiologische photochemische Prozesse, sowie über die Natur der optischen Sensibilisierung. Ferner wird zum ersten Male gezeigt, dass es auch photochemische Reaktionen mit einem in toto sehr grossen Temperaturkoëffizienten der Geschwindigkeit gibt. Bisher kannte man nur solche mit einem Koëffizienten = 1,01 bis 1,36, während der gewöhnlicher Reaktionen 2 bis 3,5 ist. Die durch rotes Licht auf das Zehnfache beschleunigte Oxydation von alkalischem Pyrogallol hat z. B. für 10° den Temperaturkoëffizienten etwa 2,4. Die Untersuchungen werden im weitesten Umfang fortgesetzt. Ein ausführlicher Bericht über die erwähnten Tatsachen erscheint in der Zeitschrift für Photochemie, zusammen mit einigen theoretischen Erörterungen.

Professor Vorländer-Halle: **Neue kristallinisch flüssige Substanzen.**

Er zeigte eine Reihe prachtvoller Lichtbilder. Bei kristallinisch-flüssigen Substanzen bildet sich beim Schmelzen zwischen der kristallinisch-festen und der isotrop-flüssigen Phase eine zweite flüssige Phase, die meist doppelbrechend ist; die Substanz schmilzt beim Erhitzen zweimal und erstarrt auch umgekehrt beim Erkalten zweimal:

kristall.-fest ⇄ kristall.-flüssig ⇄ isotrop-flüssig
1. Schmelzpunkt 2. Schmelpunkt

Vortragender hat früher festgestellt, dass diese Erscheinung im engsten Zusammenhange steht mit der chemischen Konstitution der Verbindungen, und dass sie durch dieselben Atomgruppen (z. B. $C = C$, $C = N$) hervorgerufen und begünstigt wird, wie andere physikalische Eigenschaften, Farbe, Lichtbrechung, Drehungsvermögen. Auf Grund dieser Erfahrung wurden von dem Vortragenden 26 neue kristallinisch-flüssige Substanzen aufgefunden, deren Verhalten in vieler Hinsicht von den bisher bekannten abweicht. *p*-Anisal-*p*-Anisidin und *p*-Anisal-*p*-Phenetidin haben die Eigenschaft, nach dem Schmelzen nur dann in den kristallinisch-flüssigen Zustand überzugehen, wenn sie frei von Keimen der festen Phase sind und wenn sie vor dem Kristallisieren unterkühlt werden; sonst erstarren sie direkt unter Umgehung der kristallinisch-flüssigen Phase zur kristallinisch-festen Masse:

isotrop-flüssig ⇄ kristallinisch-fest
↘ ↗
kristallinisch-flüssig

Eigenartig ist das Verhalten des *p*-Anisal-*p*-Amidoacetophenons, welches in einer dunklen kristallinischen

Flüssigkeit auftritt. Dunkle Kristalltropfen erscheinen vorübergehend (zwischen gekreuzten Nicols), und nach dem Erstarren unter Deckgläschen ist der Tropfen völlig dunkel, wie isotrop aussehend, doch zum Unterschied von der ursprünglichen isotropen Flüssigkeit bei Druck hell werdend, auch der Rand des Tropfens ist hell. Hier liegt eine neue Art kristallinischer Flüssigkeit vor. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen der hell anisotropen und der dunkel anisotropen Flüssigkeit dann, wenn ein und dieselbe Substanz die beiden Arten hervorbringt. Als solche Substanzen sind *p*-Azoxybromzimmtsäureäthylester, *p*-Anisal-*p*-Amidozimmtsäureester und *p*-Acetoxyazobenzolakrylsäureester aufgefunden worden. Diese existieren in einer kristallinisch-festen, zwei kristallinisch-flüssigen und einer isotrop-flüssigen Phase und haben drei Schmelzpunkte, bezw. Uebergangspunkte:

kristallinisch-fest ⇄ hell kristallinisch-flüssig ⇄ dunkel
1. Schmelzpunkt 2. Schmelzpunkt
kristallinisch-flüssig ⇄ isotrop-flüssig
3. Schmelzpunkt

An der Anisal-*p*-Amidobenzoësäure wurden zwei kristallinisch-feste, eine kristallinisch-flüssige und eine isotrop-flüssige Phase entdeckt.

Zum erstenmal ist es gelungen, flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln zu beobachten und zu photographieren, so dass ein wesentlicher Unterschied im Wachstum der Kristalle oder in der Gestaltungskraft (nach O. Lehmann) des flüssigen und des festen Aggregatzustandes nicht mehr existiert.

III.

Sitzung der naturwissenschaftlichen und medizinischen Hauptgruppen.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe sprachen Dr. Pauli-Wien: **Ueber die Beziehungen der Kolloïdchemie zur Physiologie** und Dr. Zsigmondy-Jena: **Ueber Kolloïdchemie** mit besonderer Berücksichtigung der **anorganischen Kolloïde.** Beide Vortragenden gaben einen Ueberblick über die historische Entwicklung und die neuesten Forschungen und Ergebnisse auf dem Gebiete der Kolloïdchemie, Pauli mit besonderer Berücksichtigung organisch-physiologischer Vorgänge, Zsigmondy unter ausführlicher Schilderung der kolloïdalen Goldlösungen (vergl. auch den Vortrag von Zsigmondy auf der diesjährigen Versammlung der Bunsen-Gesellschaft). Der Vortrag von Pauli ist bereits vollständig im Verlag von Ambrosius Barth erschienen, der von Zsigmondy ist angekündigt. Es sei deshalb an dieser Stelle nur auf die beiden zur Orientierung vorzüglich geeigneten Arbeiten aufmerksam gemacht.

In der Sitzung der medizinischen Hauptgruppe hielten Professor Starling-London und Professor Krehl-Strassburg Referate: **Ueber chemische Korrelationen im tierischen Organismus.**

Obwohl auf manchen bezüglichen Gebieten in chemischer Hinsicht neuerdings erhebliche Fortschritte gemacht sind, welche zeigen, dass die Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus nicht allein auf nervösem Wege, sondern durch chemische Reaktionen vermittelt werden, ist das zur Zeit vorliegende Tatsachenmaterial für eine vollständig ausreichende Betrachtung vom chemischen Standpunkte aus noch völlig unzureichend.

IV.

Sitzung der Sektion Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Dr. A. Pfungst: **Ueber die Verwendung von überhitztem Wasserdampf** in chemischen Laboratorien mit Demonstration der zur Ueberhitzung dienenden Apparate nach Dr. Pfungsts System. Es lassen sich mit diesem Apparat Temperaturen bis 500° erzeugen und konstant halten. Der Betrieb ist nach den vorliegenden Angaben verhältnismässig ökonomisch und gefahrlos.

Korpsstabsapotheker Utz-Würzburg: **Ueber neue Kapitel der Refraktometrie.**

Mit Hilfe des Eintauchrefraktometers lassen sich Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd, Karbolsäure und Kampfer bequem bestimmen. Auch die Bestimmung von Alkaloïden in wässeriger Lösung erscheint möglich. Als Ergänzungsmethode hat die Bestimmung der Refraktion eine wesentliche Bedeutung für die Untersuchung dieser Substanzen.

Dr. Jolles-Wien: **Ueber den gegenwärtigen Stand der Kenntnis der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkt.**

Dr. Bauer-Stuttgart: **Ueber Natriumsuperoxydhydrat.**

Durch Mischen des gewöhnlichen Natriumsuperoxyds mit Eiswasser oder Schnee lässt sich ein kristallisiertes, in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung lösliches, nicht hygroskopisches Hydrat $Na_2O_2 \, 8 \, H_2O_2$ mit Leichtigkeit rein erhalten, mit dessen Hilfe die Darstellung interessanter Persalze, wie des Natriumperborats von Melikoff und Pissarjewski und des Perkarbonats (Tanatar) durch Einwirkung von fester Kohlensäure auf das trockene Hydrat leicht gelingt.

V.

Sitzung der Sektion Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Dr. H. Kaserer-Wien: **Ueber einige neue Stickstoffbakterien mit autotropher Lebensweise.**

Der Vortragende hat mittels Gelatinekultur einen Organismus gezüchtet, der Ammoniak direkt zu Nitrat nitrifiziert, Bacillus nitrator. Der ebenfalls neu isolierte Bacillus azotofluorescenz bewirkt die Oxydation des Ammoniaks unter Entwicklung von freiem Stickstoff, während Nitrite oder Nitrate hierbei nicht auftreten.

Dr. Schneidewind-Halle: **Ueber Enzyme.**

Er wies auf den Einfluss von Fällungsmitteln, wie Alkohol und Aether auf manche Enzyme, besonders auf Diastase hin und zeigte ferner, dass frisch bereitete Lösungen sich erheblich wirksamer zeigten als ausgefällte Produkte.

Dr. Schmöger-Danzig: **Ueber die Haltbarkeit des Thomasphosphatammoniakkalkes.**

Thomasmehl und schwefelsaures Ammoniumsulfat dürfen bei der Düngung nicht zusammen gestreut werden, da infolge des Kalkgehalts des Thomasmehls Stickstoffverluste eintreten können. Das von Storsberg und Luther vorgeschlagene Verfahren, diese Störung durch Zusatz von Scheideschlamm unschädlich zu machen, hat sich nach den Versuchen des Vortragenden nicht als zweckmässig erwiesen. Es treten trotzdem Stickstoffverluste auf.

VI.

Sektion Mineralogie, Geologie und Paläonthologie.

Dr. Wegner-Münster i. W.: **Ueber die Eruptionen des Vesuv** im April 1906 mit Lichtbildern, Professor Dölter-Graz: **Ueber die Errichtung einer internationalen vulkanologischen Station am Vesuv,** für die er nachträglich eintrat. Ferner wurde von dieser Sektion gemeinschaftlich mit sämtlichen anderen Abteilungen ein geologischer Streifzug durch Schwaben unternommen, über den ein Vortrag von Frass-Stuttgart die vorherigen notwendigen Informationen gab.

VII.

Sektion Pharmacie und Pharmacognosie.

Ueber Alkaloïde und verwandte Gebiete: Professor Thoms-Berlin: Ueber Elaterin und Rottlerin,

Professor Gadamer-Berlin: Ueber die Alkaloïde der Kolombowurzel, Professor Scholz-Greifswald: Ueber Beeberin, Seel-Stuttgart: Ueber Oxydationsprodukte der Aloëbestandteile, Dr. Rosenthaler-Strassburg: Ueber die Beziehungen zwischen Pflanzenchemie und Systematik und Professor Schär-Strassburg: Ueber die Alkalinität der Pflanzenbasen und ihre Bedeutung bei chemischen und toxikologischen Arbeiten. Spezielles analytisches Interesse haben die Mitteilungen von Pfyl-München: Ueber einige im Safran vorkommende Stoffe und ein neues Verfahren zu seiner Wertbestimmung, Scheffer-München: Ueber ein neues Reagens auf Aldehyde und seine Anwendung in der pharmazeutischen Chemie, Dr. Jolles-Wien: Ueber Lävulosurie und den Nachweis von Lävulose im Harn. Von grösserem Interesse für die Leser dieser Zeitschrift sind die folgenden Vorträge.

Küster-Stuttgart: **Ueber Gallen- und Blutfarbstoffe.**

Der Gallenfarbstoff besitzt eine gewisse chemische Verwandtschaft zum Hämatin. Bereits 1897 hatte Küster die zuerst aus dem Hämatin gewonnenen Hämatinsäuren $C_8H_9O_4N$ und $C_8H_8O_5$ auch aus kristallisiertem Bilirubin dargestellt. Aus neueren Untersuchungen über die Menge der erhaltenen Produkte lässt sich schliessen, dass die Gruppe, welche die Hämatinsäure liefert, im Molekül des Hämatins zwei- oder viermal, im Bilirubin nur ein- oder zweimal vorhanden ist. Ferner wird auf die Notwendigkeit der Untersuchung der Hämopyrrole, welche sich als Gemische erwiesen haben, aufmerksam gemacht.

Professor Rupp-Marburg: **Ueber erweiterte Anwendungsmöglichkeiten der jodometrischen Titrieranalyse.**

Mit Berücksichtigung der Tatsache, dass die oxydierende Wirkung des Jods in alkalischer, bikarbonathaltiger und saurer Lösung verschieden verläuft, lassen sich eine Reihe von kombinierten Bestimmungsmethoden und Trennungen, so z. B. von Sulfiden, Sulfiten, Thiosulfaten und Tetrathionaten ausführen. Es ergibt nämlich:

$H_2S + 2J$ in neutraler Lösung $= S + H_2O$,
$SO_2 + 2J$ „ „ „ $= 1\,SO_3$,
$S_2O_2 + 1J$ „ „ „ $= \frac{1}{2}\,S_4O_5$,
$S_4O + 1J$ „ „ „ = unverändert,
$H_2S + 8J$ in alkalischer Lösung $= H_2O + SO_3$,
$SO_2 + 2J$ „ „ „ $= 1\,SO_3$,
$S_2O_2 + 8J$ „ „ „ $= 2\,SO_3$,
$S_4O_5 + 14J$ „ „ „ $= 4\,SO_3$.

Ferner wurden eine Reihe zum Teil neuer jodometrischer Bestimmungsmethoden geschildert, z. B. von superoxydartigen Verbindungen; auch Ferrosalze lassen sich jodometrisch bestimmen, ebenso Jodide bei Gegenwart von Chloriden und Bromiden. Da die sauren Lösungen des dreiwertigen Arsens und Antimons in etwas zehnprozentiger Salzsäure gegen Jodlösung unempfindlich sind, während Stannosalze sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung oxydiert werden, so lässt sich eine Trennung von Arsen und Zinn, sowie von Antimon und Zinn jodometrisch ausführen. Auch elementar abgeschiedene Metalle lassen sich jodometrisch titrieren.

Derselbe Vortragende sprach dann über einige Studien aus dem Gebiete der **Alkaloïde** und über den weissen Präcipitat, den er als ein Gemisch von viel Dimercuriammoniumchlorid - Chlorammonium $NHg_2Cl + NH_4Cl$ mit wenig Mercuriammoniumchlorid NH_2HgCl auffasst.

Dr. Böttger-Leipzig: **Ueber die Prüfung auf Chloride in Gegenwart komplexer Cyanide.**

Wenig dissociierte Cyanide und schwer lösliche Komplexsalze werden durch aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd leicht zersetzt. So zerfällt Kupferferrocyanid leicht nach der Gleichung:

$$Cu_2(FeCN_6) + 3\,HgO + 3\,H_2O$$
$$= 3\,Hg(CN)_2 + 2\,Cu(OH)_2 + Fe(OH)_2.$$

Zum Nachweis des Chlors erhitzt man das Gemisch mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration, wobei infolge der Bildung des wenig dissociierten $HgCl_2$ zwar die flüchtige Cyanwasserstoffsäure, nicht aber HCl in Freiheit gesetzt wird, fällt hierauf aus der Lösung Hg durch Schwefelwasserstoff, erhitzt das Filtrat unter Durchleiten von CO_2 zum Sieden bis zur Vertreibung sämtlicher H_2S und HCN und prüft die erkaltete Lösung mit Silbernitrat auf Chlorid. Der Nachweis gelingt noch, wenn auf 0,5 g des Cyanidquecksilbergemisches nur 1 mg HCl kommt, unter Umständen noch bei geringeren Mengen.

Dr. Deussen-Leipzig: **Zur Kenntnis der Flusssäure.**

Er gab eine Uebersicht über seine früheren Arbeiten und über den Nachweis geringerer Mengen Schwefelsäure in Fluorwasserstoffsäure, welchen er durch Reduktion des mit Na_2CO_3 abgestumpften Säure zu Sulfid führte. Letzteres wird mit Bleilösung gefällt. Der Vortragende konnte mit Hilfe dieser auch quantitativ kolorimetrischen Bestimmungsmethode noch 0,001 % SO_4 in einer reinen Flusssäure nachweisen. Er sprach ferner über die Formel des wasserhaltigen Eisenfluorids, welches nicht die ihm von seinem Entdecker Scheurer-Kestner zugeschriebene Formel, $FeF_3\,9H_2O$, sondern die Zusammensetzung $Fe_3F_8\,10H_2O$ besitzt, demnach in seiner Zusammensetzung dem Eisenhammerschlag Fe_3O_4 entspricht.

Professor Weinland-Tübingen: **Ueber Chromverbindungen, in denen das Chrom fünfwertig auftritt.**

Wird Chromsäure in sehr konzentrierter, in der Kälte gesättigter Salzsäure gelöst, so fallen auf Zusatz gewisser Metallchloride, wie $CsCl$, $RbCl$, NH_4Cl, sowie von Pyridinium- und Chinoliniumchlorid dunkelrote kristallisierte Verbindungen aus, welche sich von dem für sich nicht bekannten Oxychlorid $CrOCl_3$ ableiten. Dass hier tatsächlich fünfwertiges Chrom vorlag, ergab die Bestimmung des auf kryoskopischem Wege in Eisessig ermittelten Molekulargewichtes des Pyridiniumsalzes. Ferner wurden isomorphe Mischungen des regulären Salzes $(\overset{V}{Cr}OCl_3\,2CsCl)$ mit dem entsprechenden, ebenfalls regulären Doppelsalz des unzweifelhaft fünfwertigen Nioboxychlorids erhalten, so dass also Mischkristalle von der Zusammensetzung $(\overset{V}{Cr}Nb)OCl_3\,2CsCl)$ bekannt sind. Das Chrom steht demnach auch in seiner Fähigkeit, fünfwertig aufzutreten, seinen Nachbarn im periodischen System, Vanadin und Molybdän, nahe.

Aus den Einzelsitzungen der medizinischen Gruppen seien von chemisch-interessanten Vorträgen erwähnt der von Professor Edinger-Freiburg, über Vorkommen und Bedeutung der Rhodanverbindungen im menschlichen und tierischen Organismus, sowie die Verwendung derselben in der Therapie, der von Dr. Aron, über die Lichtabsorption des Blutfarbstoffes, und der von Dr. Oppenheimer-Berlin, über die Frage der Anteilnahme des elementaren Stickstoffes am Stoffwechsel der Tiere. Ferner die Vorträge von Diergard in der Abteilung für die Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften, besonders über einen Versuch der Geschichte des Satzes: Keine Gärung ohne Organismen.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

International Separator Co. D. R.-P. Nr. 174431, Kl. 1b, Gruppe 4. Patentiert vom 14. 6. 04 ab, ausgegeben am 4. 9. 06. **Elektromagnetischer Erzscheider,** bei dem ein magnetisierbarer Voll- oder Hohlcylinder zwischen zwei Magnetpolen rotiert. Entweder liegt der eine Magnetpol *b* innerhalb der rotierenden Trommel, wie in Fig. 310, der andere *c* aussen, oder beide liegen aussen,

Fig. 310.

wie *b* und *c* in Fig. 311. Im ersteren Falle hat die Walze die Ausführung von Patent Nr. 174349 (folgendes Referat). Das Wesentliche des vorliegenden Patentes ist aber, dass der äussere, von dem Erz berührte Pol ausgehöhlt ist, so dass er eine der Walzenrundung entsprechende Höhlung hat, und dass er tiefer liegt als die Achse des rotierenden Cylinders. Liegt nämlich ein Teil des Poles höher, so werden die Kraftlinien unnötig verdünnt, und das Feld besitzt unten, wo es hauptsächlich darauf ankommt, nicht die genügende Stärke. Die Umfassung nach oben wird durch einen nicht magnetischen Ansatz *d* erzeugt. Das übrige ergibt sich ohne weiteres aus den Figuren.

H. D.

International Separator Co. D. R.-P. Nr. 174349, Kl. 1b, Gruppe 4. Patentiert vom 14. 6. 04, ausgegeben am 4. 9. 06. **Magnetischer Erzscheider mit zwischen Polstücken drehbarer, in der**

Fig. 311.

Fig. 312.

Querrichtung unterteilter Scheidewalze. Fig. 312 enthält eine Ausführungsform, die Patentschrift gibt deren noch mehrere. R^3 ist ein Magnetpol mit Wicklung *W*, *A* ein zweiter mit dem Mantel *T*, der bei seiner Drehung das Erz mitnimmt. Zwischen beiden Polen dreht sich eine Trommel, von der die Figur nur einen Teil zeigt. Sie besteht aus einer Masse *U*, schlecht leitend (z. B. Manganbronze) und unmagnetisch. In dieselbe sind Streifen *S* aus magnetischem Material eingelassen, die also magnetisch voneinander isoliert sind, mit Zacken versehen. Man erhält dadurch eine grosse Konzentration der Kraftlinien zwischen den beiden Polen. Das übrige ergibt sich aus der Figur von selbst.

H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 18. Oktober 1906:

12f. D. 16781. Verfahren zum Herstellen von säurefesten Rohren und Gefässen. Dewitt & Herz, Berlin. 27. 2. 06.

12i. C. 13009. Verfahren zur Darstellung von festem Zinkhydrosulfit; Zus. z. Anm. C. 12560. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 14. 9. 04.

12k. C. 13992. Verfahren zur Herstellung von reinem konzentrierten Ammoniakwasser aus Gaswasser. E. Chur, Dellbrück bei Köln. 12. 10. 05.

12k. C. 14265. Verfahren zur Herstellung von Cyanverbinduugen aus Schlempe. Chemische Fabrik „Schlempe“, G. m. b. H., Frankfurt a. M. 16. 1. 06.

12k. K. 28607. Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen. K. Kaiser, Berlin. 24. 12. 04.

12m. C. 14412. Verarbeitung von Bauxit und Alkalisulfat auf Tonerde und Alkalisulfide; Zus. z. Anm. C. 13685. A. Clemm, Mannheim. 1. 3. 06.

12o. B. 39941. Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther. Basler Chemische Fabrik, Basel. 10. 5. 05.

12p. C. 14459. Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 1. 10. 03.

12q. C. 13460. Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminomethylpentanolen; Zus. z. Anm. C. 13025. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 11. 3. 05.

18a. O. 4795. Verfahren zur Erzeugung von Stahl im Hochofen unmittelbar aus Erz. E. Osten, Rombach, Lothr. 21. 2. 05.

48d. C. 14080. Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken; Zus. z. Pat. 170085. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. 10. 11. 05.

Vom 22. Oktober 1906:

12d. F. 21709. Verfahren zur gleichzeitigen Trennung und Entwässerung von pflanzlichen, tierischen und mineralischen Stoffen mit Hilfe der Elektroosmose. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 1. 5. 06.

12o. K. 30607. Verfahren zur Darstellung von Phenylthyoglykolsäure. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich am Rh. 31. 10. 05.

12p. F. 20744. Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains. M. Freund, Frankfurt a. M. 6. 10. 05.

12p. L. 19493. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen. L. Lilienfeld, Wien. 18. 4. 04.

12q. S. 21522. Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtolen. F. Sachs, Berlin. 23. 8. 05.

18a. W. 24698. Verfahren zum Zusammenballen von Schwefelkiesklein mit Hilfe eines Metallsulfates als Bindemittel. U. Wedge, Ardmore, Penns., V. St. A. 3. 11. 05.

21b. A. 12130. Verfahren, die Kapazität von Bleisammlern stetiger zu erhalten. Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin. 5. 5. 04.

21h. G. 21780. In die Sohle eines elektrischen Ofens eingebaute Metallelektrode mit Höhlung zur Durchleitung eines Kühlmittels. G. Gin, Paris. 2. 1. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 3. 8. 04 anerkannt.)

22f. H. 34631. Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonaten. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und A. Wultze, Charlottenburg. 31. 1. 05.

21d. F. 21024. Verfahren, Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen oder anderen Industriegasen mit Magnesiasalzlösungen auszuwaschen. W. Feld, Hönningen a. Rh. 12. 12. 05.

48a. P. 17087. Galvanisiervorrichtung für volle und hohle Gegenstände mit endlosem Förderband. L. Potthoff, Brooklyn. 30. 3. 05. (Für den Gegenstand des Patentanspruchs 6 dieser Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 21. 6. 04 anerkannt.)

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Vom 18. Oktober 1906:

12i. T. 9945. Verfahren zur Anreicherung von Luft und anderen Sauerstoff-Stickstoffgemischen mit Sauerstoff. 12. 7. 06.

Vom 22. Oktober 1906:

12o. W. 23786. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren. 12. 7. 06.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Vom 22. Oktober 1906:

12o. K. 26269. Verfahren zur Darstellung von Jonon und dessen Homologen aus Pseudojonon und dessen Homologen. 15. 5. 05.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 15. Oktober 1906:

12o. 178299. Verfahren zur Darstellung gechlorter Amidine. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6. 8. 04.

12p. 178172. Verfahren zur Herstellung von Chininoxymagnesiumhaloïden. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 9. 3. 05.

12p. 178173. Verfahren zur Darstellung von Chininestern. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H. Frankfurt a. M. 9. 3. 05.

21c. 178456. Verfahren zur Herstellung von geformten festen Körpern aus Siliciumcarbid; Zus. z. Pat. 176001. Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg. 18. 4. 05.

21f. 178475. Herstellung von Glühkörpern aus einer Mischung von Wolfram oder Wolframlegierungen und Leitern zweiter Klasse, insbesondere seltenen Erden. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und W. Nernst, Berlin. 10. 9. 05.

48a. 178266. Verfahren der Vorbehandlung und des elektrolytischen Ueberziehens von Blechtafeln. Hille & Müller, Porschdorf bei Schandau i. S. 23. 4. 05.

Vom 22. Oktober 1906:

12i. 178762. Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. Gesellschaft der Teutelewschen Chemischen Fabrik, St. Petersburg. 30. 8. 04.

12k. 178620. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat; Zus. z. Pat. 177172. W. Feld, Hönningen am Rh. 5. 11. 05.

12m. 178763. Verfahren zur Herstellung von Erdalkalisalzen in kolloïdaler oder gelatinöser Form. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. 7. 2. 05.

12o. 178764. Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen. Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 7. 1. 06.

12q. 178621. Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazooxynaphtalinsulfosäuren; Zus. z. Pat. 175593. Kalle & Co., Akt.-Ges, Biebrich a. Rh. 19. 1. 05.

21b. 178855. Elektrische Sammlerbatterie mit doppelpoligen Elektrodenplatten. G. M. Zingel, London. 4. 11. 05.

32b. 178523. Verfahren zur nassen Vergoldung von Glas, Porzellan und anderen nicht metallischen und die Elektrizität nicht leitenden Körpern. Carl Aufsbergs Erben: Wwe. Cornelie Helene Emma Aufsberg, geb Seiler, und Wilhelmine Elisabeth Ella Aufsberg, Wiesbaden. 5. 9. 05.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate vom Datum der Veröffentlichung an in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 22. September 1906:

1905.

18931. Ruzicka. Primärbatterie.

19007. Atteridge & British Subnarine Boat Co. Elektrische Widerstände.

19189. Stuart-Bailey. Darstellung von Natriumnitrat und Nebenprodukten.

20143. Whitehead und Marino. Behandlung von Holz, das für elektrochemische Apparate bestimmt ist.

23526. Platschick. Elektrischer Ofen.

26980. Heskett. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Metallen aus ihren Sulfiden.

27009. Johnson. Elektrolytische Darstellung von Chromsäure.

1906.

4199. Brunet. Lithopone aus komplexen Erzen und anderen Substanzen.

8452. Pauling. Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen.

8910. Lecoeur. Reinigung von Ammoniak-Kupfer-Lösungen.

10219. Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen mit Quecksilberkathoden.

Vom 3. Oktober 1906:

1905.

19198, 19198A, 19198B. Jacobsen. Darstellung von Metall-Legierungen.

19616A. Schauli. Elektrische Batterie (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 28.9.05).

19839. Worsey und Hoal. Behandlung gemischter oder komplexer Erze zur Darstellung von Zinkweiss oder anderen Produkten.

20500. Hatfield und Reason Manufacturing Co. Mercuryelectrolytes (?) for electrolytic cells.

22900. Enke. Verfahren zum Sulfatisieren von Erzen und deren Nebenprodukten.

1906.

9971. Poulenc. Extraktion von Li als Li_2CO_3 aus Erzen.

Vom 10. Oktober 1906:

1905.

17561. Boult. Erzkonzentrator.

17653. Boult. Dielektrischer Erzscheider.

19616. Schauli. Elektrische Batterie.

20004. Goldschmidt und Weil. Methode zur Darstellung von Metallen nach dem aluminothermischen Verfahren.

26712. Sulman, Kirkpatrik-Picard und Ballot. Erzkonzentrator.

1906.

7277A. Betts. Aluminium.

12834. Jaubert. Sauerstoffgenerator.

21585. Gebr. Siemens & Co. Elektrische Kontakte aus Mischungen von Metall und Kohle.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. F. Grunewald habilitierte sich für Berg- und Hüttenmaschinen.

Athen. Der Professor der Chemie Dr. Anastasius Christomanos starb im Alter von 64 Jahren.

Berlin (Universität). Die Berufung von Prof. Dr. H. Rubens als Professor für Physik und Direktor des physikalischen Instituts ist vollzogen. — Professor Th. W. Richards wird im S.-S. 1907, der Einladung der Universität folgend, einen Kursus für genaue analytische Untersuchungen abhalten. — (Akademie der Wissenschaften.) Professor Klein-Berlin erhielt 1000 Mk. zur Beschaffung von Apparaten zur Untersuchung der Cirkularpolarisation der Kristalle, Maria Gräfin von Linden 600 Mk. zur Fortsetzung ihrer Studien über Atmungsstoffwechsel.

Bonn. Der o. Professor der Landwirtschaftlichen Akademie Dr. F. Aereboe wurde gleichzeitig zum o. Professor der Universität ernannt.

Bristol. Professor Travers ist zum Direktor des Indian Institute of Science in Bengalore berufen worden. An seine Stelle als Professor für Chemie des University College in Bristol tritt Dr. F. Francis.

Czernowitz. Als o. Professor der Physik wurde der a. o. Prof. Dr. J. Ritter Geitler von Armingen-Prag berufen.

Münster. Prof. Dr. W. Hittorf beging am 26. Okt. seine 60 jährige Doktor-Jubelfeier.

Petersburg. Prof. F. K. Beilstein ist gestorben. Mit seinem Lebenswerk hat er sich selbst ein Denkmal gesetzt, aere perennius.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 16. November einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1072. Professor Smit, Delft, Rotterdamsche Weg 161.

Adressenänderungen.

Nr. 14. Le Blanc, jetzt: Leipzig, Linnéstrasse 2.

„ 970. Brill, Dr., jetzt: London W. C., Gower Str., University College Laboratory.

„ 1020. Gaertner, jetzt: Tieferort, Gewerkschaft Kaiseroda.

„ 1030. His, jetzt: Göttingen, medizin. Klinik.

„ 1107. Dr. Brunner, jetzt: Jena, Botz-Strasse 8.

„ 1130. Schlesinger, jetzt: Strassburg i. E., Hohenlohe-Strasse 6, III.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 9. November 1906. Nr. 45. (S. 817—828.)

ÜBER DIE VERWENDBARKEIT GRAU PLATINIERTER ELEKTRODEN FÜR DIE ALKALICHLORIDELEKTROLYSE. I.

Von *Wilhelm Geibel.*

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma W. C. Heraeus in Hanau.)

Von den Verbesserungen, die die Alkalichloridelektrolyse in den letzten Jahren erfahren hat, haben der Zusatz von Chromat und anderen Oxydationsmitteln zur Vermeidung der kathodischen Reduktion und die schwache Ansäuerung des Elektrolyten wohl allgemeinen Eingang in der Technik gefunden. Anders verhält es sich mit der Verwendung platinierter Anoden. Die an ihnen herrschenden Verhältnisse sind besonders von Foerster[1]) eingehend studiert worden, und es hat sich ergeben, dass nicht nur die Spannung an ihnen um 0,5 bis 0,6 Volt niedriger ist als an glatten Platinblechen, sondern, dass auch die Ausbeuten sowohl an Hypochlorit, als auch an Chlorat bei ihrer Verwendung wesentlich erhöht werden. Die Schwierigkeit, die sich ihrer Einführung in den Weg stellt, ist die, dass der nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum erhaltene Ueberzug von Platinschwarz sehr leicht abfällt. Schwarz platinierte Elektroden lassen sich kaum versenden, müssen also am Verwendungsorte hergestellt werden; im Gebrauch blättert das Platinschwarz allmählich ab und muss von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung über grau platinierte Elektroden boten zahlreiche Anfragen aus der Technik, für die natürlich eine haltbare Elektrode, die eine niedrigere Spannung erforderte und dabei eine höhere Ausbeute lieferte, von grossem Interesse wäre. Bekanntlich geht das Platinschwarz durch Glühen in Platingrau über, das bedeutend fester an der Elektrode haftet, und die Frage nach der Verwendbarkeit grau platinierter Elektroden liegt nahe. Sie ist vor einigen Jahren von Foerster im negativen Sinne beantwortet worden; nach ihm erwies sich für das Hypochloritverfahren „graue Platinierung nicht als Ersatz von Platinschwarz“[2]); beim Chloratverfahren liefert „grauschwarze oder gar graue Platinierung erheblich höhere Spannungen als schwarze“[3]). Inzwischen sind aber im Laboratorium der Firma W. C. Heraeus ausgedehnte Versuche zur Herstellung einer möglichst gleichmässigen und haltbaren grauen Platinierung gemacht worden. Sie haben ergeben, dass sich zwischen Platinschwarz und blankem Platin jede gewünschte Uebergangsstufe herstellen lässt; die Farbe und die Oberflächengrösse der Platinierung sind abhängig von der Glühtemperatur. Am besten wird die zuvor schwarz platinierte Elektrode in einem elektrisch geheizten Plattenofen, dessen Temperatur sich bequem einstellen und messen lässt und eine gleichmässige Erhitzung der ganzen Elektrode garantiert, ausgeglüht. Bei der Verwendung für die Alkalichloridelektrolyse kommt es darauf an, dass die Elektrodenoberfläche möglichst gross bleibt, man wird also die Glühtemperatur möglichst niedrig wählen. Da die Versuche erhebliche Verbesserungen in der Technik der Herstellung der grauen Platinierung ergeben hatten, erschien es nicht als aussichtslos, die Foersterschen Untersuchungen[1]) wieder aufzunehmen. Die folgenden Versuche beziehen sich zunächst auf das

Chloratverfahren.

Hierbei waren festzustellen:
Erstens die Spannungsverhältnisse,
zweitens die Chloratausbeuten,
drittens die Haltbarkeit der Platinierung.

Das Ergebnis ist, dass grau platinierte Elektroden gegenüber blanken für die Chloratfabrikation fast dieselben Vorteile bieten wie schwarze, während der Nachteil, das leichte Abblättern des Platinschwarz, wegfällt.

Die Versuchsanordnung schloss sich an die von Foerster wiederholt benutzte an. Die Einzelzellen zeigten folgende Einrichtung:

Als Elektrolysiergefäss diente ein 500 ccm fassendes Becherglas. Die Platinanode von 5×10 cm Grösse befand sich zwischen zwei Kathoden aus Acheson-Graphit von je 3×8 cm Oberfläche und 0,5 cm Dicke. Der Graphit wurde dem Platin wegen der an diesem auftretenden Kathodenzerstäubung vorgezogen. Der Elektrodenabstand betrug 2 cm. Als Elektrolyt wurden 450 ccm einer 290 g *NaCl* im Liter enthaltenden Lösung von reinstem Kochsalz verwandt. Die Stromstärke betrug bei allen Versuchen 4 Amp., die anodische Stromdichte

1) Vergl. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1905.
2) Z. f. Elektroch. **8**, 11, Anm. (1902).
3) Z. f. Elektroch. **8**, 526 (1902).

1) Z. f. Elektroch. **8**, 526 (1902).

also 0,04 Amp/qcm. Drei solcher Zellen wurden hintereinander geschaltet; in Zelle I war die Anode schwarz, in Zelle II grau platiniert, in Zelle III blank. Alle drei Zellen wurden in einem gemeinsamen Wasserbade auf 70 bis 75^0 erhitzt. Die Messung der Gesamtstrommenge geschah durch ein Kupfervoltameter, die Spannungsmessung mit einem Präzisionsvoltameter von Siemens & Halske.

Bei der Ausbeutebestimmung kam es nur auf das gebildete Chlorat an; die entweichenden Gase wurden nicht aufgefangen. Die Chlorattitration geschah bei den ersten Versuchen durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen des entweichenden Chlors in Jodkaliumlösung. Der Hypochloritsauerstoff wurde nach Penot mit arseniger Säure bestimmt und von dem gefundenen Gesamtsauerstoff in Abzug gebracht. Später ergab sich, dass die Titration mit Eisen und Permanganat für den vorliegenden Zweck, wo es sich nur um Chloratbestimmung handelt, bequemer ist. Nach Beendigung des Versuches wurde der Elektrolyt auf 1000 ccm verdünnt und in je 20 ccm dieser Lösung der Hypochloritsauerstoff mit arseniger Säure, in je 2 ccm der Chloratsauerstoff mit Permanganat bestimmt. Die Spannung wurde zunächst sehr häufig gemessen; Tabelle 1 enthält zwei beliebige herausgegriffene Messungsreihen.

Tabelle 1.

Zeit seit Beginn	Temperatur Grad	Stromstärke	Spannung Zelle I (schwarz)	Spannung Zelle II (grau)	Spannung Zelle III (blank)
—	75	4,1	2,80	2,84	3,38
1h 15′	75	4,3	2,88	2,94	3,39
2h 30′	70	4,2	2,87	2,95	3,43
4h	65	4,2	2,92	3,00	3,55
5h	75	4,1	2,88	2,97	3,45
1h	65	4,3	2,87	2,93	3,44
2h 45′	70	3,9	2,85	2,88	3,32
3h 45′	70	4,4	2,95	3,05	3,65

Mit der Temperatur und der Stromstärke zeigen auch die Spannungen kleine Schwankungen, jedoch ergaben fünf derartig durchgeführte Messungsreihen stets das gleiche Bild. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen die Spannung nur kurz nach Beginn und kurz vor Schluss der Elektrolyse gemessen und höchstens zwischendurch zur Kontrolle einmal nachgemessen. Das Resultat war immer das gleiche: während die Spannung an der blanken Elektrode um 0,5 bis 0,6 Volt höher liegt, als an der schwarz platinierten, beträgt der Unterschied zwischen dieser und der grauen nur 0,04 bis 0,1 Volt. Die sehr erhebliche Stromersparnis, die durch schwarze Platinierung der Anode gewonnen wird, wird also zu mindestens 80 % auch an grau platinierter Elektrode erreicht.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Dauer in Ampere-Stunden	Chlorat-O in Gramm nach der Theorie	Zellennummer	gefundener Chlorat-O in Gramm	Stromausbeute an Chlorat in Prozent
1	65,55	19,55	1 (schwarz)	11,57	59,2
			2 (grau)	11,78	60,3
			3 (blank)	11,41	58,4
2	94,26	28,12	1	17,01	60,5
			2	16,66	59,0
			3	16,54	58,8
3	45,86	13,68	1	9,82	69,6
			2	9,43	69,0
			3	8,76	64,0
4	14,53	4,33	1	3,36	77,6
			2	3,36	77,6
			3	3,22	74,3
5	32,35	9,65	1	7,16	74,2
			2	7,52	78,0
			3	7,26	75,2
6	16,98	5,06	1	3,66	72,2
			2	3,66	72,2
			3	3,31	65,4

Tabelle 2 enthält die erhaltenen Chloratausbeuten. Zu den einzelnen Versuchen ist folgendes zu bemerken:

Versuch 1 und 2 wurden in neutraler Lösung ausgeführt. Der Elektrolyt erhielt zur Vermeidung der kathodischen Reduktion einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 auf 100 ccm. Die Ausbeuten an den drei Elektroden sind ungefähr gleich und bleiben um 6 bis 7 % hinter der theoretisch erreichbaren von 66 % zurück. Der Nutzen der Platinierung tritt erst hervor in den Versuchen 3 bis 6, die in angesäuerter Lösung ausgeführt wurden. Bei ihnen wurden je 0,2 g $K_2Cr_2O_7$ auf 100 ccm und während der Elektrolyse kleine Salzsäuremengen zugesetzt. Untersuchungen über den Einfluss eines Salzsäurezusatzes über die Stromausbeute haben Foerster und Müller ausgeführt [1]). Sie stellen fest, dass die Ausbeutevermehrung auf dem Eintreten der rein chemischen Chloratbildung aus Hypochlorit und unterchloriger Säure beruht, und erwähnen, dass der Elektrolyt während der Elektrolyse bei richtigem Salzsäurezusatz gelb bleibt. Die notwendige Salzsäuremenge ermitteln sie durch jedesmalige Titration des Hypochloritgehaltes. In der Technik sind derartige häufige Titrationen kaum durchzuführen, und so geben die Patentschriften [2]) an, die Chromverbindung solle durch den Salzsäurezusatz dauernd in Form von Bi-

1) Z. f. Elektroch. **8**, 8 (1902).
2) Z. B. D. R.-P. Nr. 136678 (Lederlin).

chromat erhalten werden. Bei meinen Versuchen 3 bis 5 erhielten die Lösungen kleine Salzsäurezusätze in der Weise, dass der Uebergang von Monochromat zu Bichromat nicht eintrat, und zwar wurden bei Versuch 3 im ganzen je 5 ccm, bei Versuch 4 je 7 ccm, bei Versuch 5 der ersten Lösung 10 ccm, der zweiten und dritten je 30 ccm zehnprozentige Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Der Salzsäurezusatz geschah empirisch ohne Titration, bot also keine Gewähr dafür, dass gerade die günstigste Menge getroffen wurde; der Versuch 5 zeigte, dass die Erhöhung des Zusatzes von 10 auf 30 ccm die Ausbeute noch vermehrte. Vielleicht liegt es daran, dass die von Foerster erreichten Höchstausbeuten von 99 % an schwarz platinierter, 90 % an blanker Elektrode auch nicht annähernd erreicht wurden, vielleicht auch daran, dass während der Elektrolyse nicht umgerührt wurde. Es trat stets Sauerstoffentwicklung an den Anoden ein, und diese soll nach Foerster ganz vermieden werden können. Der Zweck der Versuche war ja aber auch nicht die Erreichung der Höchstausbeuten, sondern die Feststellung der Ausbeuteunterschiede an den drei verschiedenen Elektrodenarten. Der Versuch 6 wurde in möglichster Anpassung an die Verhältnisse in der Technik ausgeführt, d. h. die Elektrolyse wurde alle halbe Stunde auf einen Augenblick unterbrochen und dem Elektrolyten Salzsäure bis zum Farbenumschlag zugesetzt. Verbraucht wurden hierzu je 30 ccm zehnprozentige Salzsäure, also bei Berücksichtigung der kurzen Versuchsdauer bedeutend mehr, als bei den Versuchen 3 bis 5.

Sämtliche Versuche ergeben nun das übereinstimmende Resultat, dass die Ausbeuten an der grau platinierten Elektrode um mehrere Prozent höher liegen als an der blanken; mit der Ausbeute an schwarz platinierter Elektrode kann man bei Versuch 5 wegen des verschiedenen Salzsäurezusatzes keinen Vergleich ziehen. Bei Versuch 3 ist diese nur 0,6 % höher, bei Versuch 4 und 6 genau gleich. Demnach bieten also grau und schwarz platinierte Elektroden bezüglich der Ausbeute-Erhöhung gegenüber blanken etwa denselben Vorteil.

Der dritte für die Technik wichtige Punkt ist die Haltbarkeit der Platinierung. Bezüglich dieser ist zu berücksichtigen, dass ein chemischer Angriff durch die Produkte der Elektrolyse nicht eintritt; freies Chlor entweicht ja nur in den ersten Augenblicken nach dem Einschalten. Es kommen also nur mechanische Verletzungen der Elektroden in Betracht, und da lehrt schon der Augenschein, dass die graue Platinierung viel widerstandsfähiger ist. Platinschwarz lässt sich leicht mit dem Finger abwischen, Platingrau haftet viel fester. Die drei verwandten Elektroden wurden vor und nach der ganzen Versuchsreihe gewogen; die graue zeigte ebenso wie die blanke völlig unverändertes Gewicht, die schwarze hatte um 0,04 g abgenommen. Ein bindender Schluss auf die absolute Haltbarkeit der grauen Platinierung kann natürlich aus dem Ergebnis eines Versuches von insgesamt etwa 70 Stunden Dauer nicht gezogen werden, hierüber müssten Dauerversuche der Technik im grossen Maassstabe entscheiden.

Weitere Versuche sollen sich auf die Verwendung höherer Stromdichten und die Prüfung der Belastungsmöglichkeit von Platinelektroden erstrecken.

(Eingegangen: 20. Oktober.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

AUS WISSENSCHAFTLICHEN VEREINEN.

Bericht über die 8. Generalversammlung der American Electrochemical Society in Bethlehem vom 18. bis 20. September 1905.

Anson Betts: **Erscheinungen bei Metallabscheidungen** (Trans. Amer. Elch. Soc. **8**, 63 bis 99). Betts trägt hier ein grosses Material zusammen über vielfach ungeklärte Einflüsse kleiner Zusätze oder anscheinend unwesentlicher Versuchsbedingungen auf elektrolytische Metallniederschläge; sowohl in theoretischer Beziehung, wie auch besonders für die Praxis bieten die Betrachtungen des Verf. sowie viele eingestreute neue Versuche manche interessante Einzelheiten.

Kolloïde. Die Zufügung von Kolloïden zum Elektrolyten, um die Metallniederschläge zu verbessern, ist ein schon lange bekannter Kunstgriff. So erzeugt Gelatinezusatz einen vorzüglichen glatten Bleiniederschlag, während dieselbe Lösung, Bleifluorsilikat, ohne Gelatine kristallinische Auswüchse gibt. Aber es liegt das nicht an der kolloïdalen Beschaffenheit der Gelatine, denn andere Kolloïde, wie Gummiarabikum und andere Gummiarten haben keinen Einfluss. Es gibt ferner Nichtkolloïde, die gleichen guten Einfluss haben; so wirkt Pyrogallolzusatz eben so gut oder besser wie Gelatine, Resorzin dagegen nicht. Aehnliches gilt für Silberniederschläge, wie z. B. CS_2 einen glatten *Ag*-Niederschlag aus Silbermethylsulfatlösung hervorbringt. Zufügung von HNO_3 zur Gelatine raubt ihr nicht ihre kolloïdale Beschaffenheit, nimmt ihr aber die Eigenschaft, einen guten *Pb*-Niederschlag zu liefern; HNO_3 ist ein langsam wirkendes Oxydationsmittel, und stets, wenn die Reduktionswirkung der Gelatine zerstört wird, hört ihre Wirkung auf den *Pb*-Niederschlag auf. Freie Säure wirkt ebenfalls schädlich auf die Gelatinewirkung. Ferner verursacht Zufügung von Gelatine zu einer $AgCH_3COO$-Lösung, wiewohl sie nicht oxydiert wird, keine glatten Bleiniederschläge. Wahrscheinlich liegt eine einfache chemische Wirkung der Gelatine vor.

Reduktionsmittel. Die Wirkung eines Reduktionsmittels auf die Güte des Metallniederschlages wird

wohl darauf zurückgeführt, dass es das Metalloxyd zu reduzieren vermag, die Bildung desselben an der Kathode verhindert und dadurch seinen schädlichen Einfluss auf den Niederschlag aufhebt. Das kann nicht die richtige Erklärung sein, z. B. hat Pyrogallol gerade genug Reduktionspotential, um Cupri zu Cupro, aber nicht, um Bleioxyd zu Blei zu reduzieren, hat aber dennoch eine gute Wirkung auf den Bleiniederschlag; ferner lösen doch z. B. auch freie Säuren die Metalloxyde, haben aber keinen günstigen Einfluss auf den Metallniederschlag. Allerdings zerstören oxydierende Mittel den guten Einfluss von Reduktionsmitteln.

Säureaffinität. Bei Blei wird der Niederschlag um so besser, je stärker die Säure ist, mit der es im Elektrolytsalz verbunden ist, abgesehen von HNO_3 wegen deren oxydierender Eigenschaft. Bleifluorsilikat gibt einen besseren Niederschlag als Acetat, auch wenn keine Gelatine zugegen ist.

Alkalität der Base. Demgemäss müsste eine schwache Base, die die Acidität der Säure weniger abzuschwächen vermag, einen kleinen günstigen Einfluss haben; Anwesenheit von H_2 ist sehr gut für die Abscheidung elektronegativerer Metalle. Die schwachen Metalle *Sb*, *Au*, *Bi* geben gute Niederschläge auch ohne Reduktionsmittel.

Erklärungsversuch auf Grund der Theorie der Konzentrationszellen. Verf. hat früher die Meinung ausgesprochen, dass ein hohes Abscheidungspotential auf die Güte der Niederschläge von Einfluss

Fig. 313.

ist. Das ist nicht richtig, denn *Ag* scheidet sich z. B. aus der Cyanlösung, gegenüber der es ein höheres Potential hat, besser ab, als aus der Nitratlösung, während die Verdünnung des Nitrats den Niederschlag verschlechtert, wiewohl auch Verdünnung erhöhend auf das Abscheidungspotential wirkt. Das Potential des Bleies gegen eine gelatinehaltige Fluorsilikatlösung ist kleiner als gegen eine ohne Gelatine, und trotzdem scheidet sich das *Pb* in ersterer besser ab.

Kristallisation. Man kann die Metalle in zwei Gruppen teilen, solche, die leichter hexagonale Kristalle bilden, und regulär kristallisierende. Man hat gemeint, dass die Kristallform des Metalles auf seine glatte Abscheidbarkeit von Einfluss sei. Eine solche Teilung der Metalle in zwei Gruppen ist aber in Bezug auf die glatte Abscheidbarkeit nicht möglich. Viele Metalle ändern auch durch minimalste Zusätze ihren Niederschlag, aber nicht ihre Kristallform, z. B. *Pb*. Es ist nicht bewiesen, dass alle Metallniederschläge, die ein kristallinisches Aussehen haben, auch wirklich Kristalle sind. Ebenso, wie man einem Haufen von Ziegelsteinen mit Hilfe von Mörtel Kristallform erteilen kann, so können auch bei der kathodischen Abscheidung Wirkungen vorhanden sein, Konzentrationsgefälle mit Diffusion, Richtung der Stromlinien u. s. w., die dem Niederschlag ein scheinbar regelmässiges kristallinisches Aussehen verleihen; wenn z. B. eine Kraft senkrecht zu den Stromlinien wirkt, so können leicht rechtwinklige Gebilde zu stande kommen (?). Aus SbF_3-Lösung abgeschiedenes *Sb* sieht oft aus wie Changeant-Seide. Der Niederschlag besteht aus lauter kleinen Pyramiden, deren Flächen mit der allgemeinen Oberfläche einen Winkel von 70° bilden. Je nachdem, wie man das Licht auffallen lässt, erscheint der Niederschlag metallisch glänzend oder duff. Auch andere Metalle geben oft merkwürdige Gebilde, die aber keine Kristalle sind.

Experiment. Eine *Pb*-Kathode erhält einige horizontale und vertikale Ritzen. Nach kurzer Elektrolyse waren die horizontalen Ritzen verschwunden, die vertikalen hatten auf beiden Seiten kleine erhöhte Wälle erhalten, durch die sie noch mehr hervorgehoben waren. Hier ist die in unmittelbarer Nähe der Elektrode aufsteigende verdünnte Lösung die Ursache.

Basische Salze. Die Ansicht, dass die Mitabscheidung basischer Salze den Metallschwamm verursachen, mag ja in vielen Fällen zutreffen, aber nicht in allen, wie z. B. die Anwesenheit freier Säure, die die Oxydbildung verhindern sollte, oft gerade die Schwammbildung erst hervorruft.

Reinheit. Mitabscheidung von anderen, die Lösung verunreinigenden Metallen bewirkt oft einen schwammigen Niederschlag. Wo sich Fremdmetalle abgeschieden haben, entstehen sehr häufig Auswüchse. Je kleiner und zahlreicher die abgeschiedenen Fremdmetallteilchen sind, desto zahlreicher und kleiner werden auch die Auswüchse.

Elektrode. Der Einfluss der Kathodenbeschaffenheit ist nicht selten grösser, als der des Elektrolyten. Um die Metallatome bei der Elektrolyse von der festen Metallanode loszureissen, d. h. die gegenseitige Anziehung der Metallteilchen zu überwinden, ist Arbeit nötig; umgekehrt wird bei der Abscheidung durch die Aneinanderlagerung Arbeit geleistet, die in Form von Wärme erscheint. Auf diese Weise wird ein Teil der in die Zelle hineingesteckten Arbeit in Wärme verwandelt, abgesehen von der Jouleschen Wärme infolge des Badwiderstandes. Nach den Messungen von Bancroft ist die Zunahme der zur Kupferraffination nötigen Spannung nicht proportional der Stromstärke, es ist also Polarisation vorhanden. Wie man aus den Stromspannungskurven von Bancroft sieht (Z. f. Elektroch. **10**, 16, Fig. 2), gehen die Kurven, die gerade Linien sind, nicht von Null aus, sondern, wenn man sie nach der Stromstärke Null herabextrapoliert, schneiden sie die Ordinate an einer von der Temperatur abhängigen Stelle. Es scheint also, als wenn eine Polarisation vorhanden ist, die unabhängig von der Stromdichte ist. Wenn man z. B. bei 20° mit 2 Amp. elektrolysiert, so braucht man 0,244 Volt, elektrolysiert man aber mit 4 Amp., so braucht man nur 0,399 Volt statt 0,488, d. h. es ist eine konstante Polarisation anzunehmen von etwa 0,9 Volt. Verf. hat nun aus allen Messungen von Bancroft an den verschiedenen Lösungen (Z. f. Elektroch. **10**, 16, Spalte 1) diese Polarisationen für alle Temperaturen ausgerechnet; sie sind sich nahe gleich, also auch unabhängig von der Natur der Lösung, wenn diese nur Kupfer anodisch auflöst und kathodisch abgibt. Die erhaltenen Mittelwerte sind:

Temperatur	Mittelwert der Polarisation
20	0,080
30	0,040
40	0,025
50	0,018
60	0,013
70	0,011
80	0,010
90	0,009

Die Abnahme mit steigender Temperatur ist verzögert und die Polarisation scheint einem Minimalwert dicht unter 0,01 Volt asymptotisch zuzustreben (Fig. 313). Verf. hat ähnliche Messungen mit $CuSO_4 + H_2SO_4$ (Stromstärke und Temperatur nicht angegeben) und mit seiner Bleifluorsilikatlösung gemacht. Letztere gab z. B.

eine konstante Polarisation von 0,006 Volt, wenn aber Gelatine hinzugefügt wurde, 0,013 Volt, d. h. die Gelatine erhöht die Polarisation etwas. Bei *Cu* ist die Polarisation etwas kleiner, wenn die Anode Elektrolytkupfer ist, als wenn sie gewalztes Kupfer ist.

Metalle, die glatte, und Metalle, die verästelte Niederschläge geben. Man kann drei Arten von Niederschlägen unterscheiden: Glatte, für die Galvanoplastik brauchbare, rauhe und verästelte, die der Galvanoplastiker nicht brauchen kann, die aber reines Metall liefern, und Schwamm. Letzterer lässt sich bei jedem Metall erzeugen. Man kann die Metalle in zwei Gruppen scheiden:

1. Metalle, die glatte Niederschläge geben:
Cu aus $CuSO_4$-Lösung (Kupferraffination).
Zn aus $ZnSO_4$-Lösung (Galvanoplastik).
Ni aus $NiSO_4$-Lösung (Nickelplattierung).
Co (Darstellung von reinem *Co* nach Bischoff und Tiemann).
Cr aus Chromsäure (Carveth & Curry).
Fe aus schwachsaurem $FeSO_4$ (Betts).
Sb aus $SbCl_3$-Lösung (Betts).
Au aus $AuCl_3$-Lösung (Wohlwills-Verfahren).
Pd aus Palladiumammoniumchlorid (Cowper Coles).

2. Metalle, die lockere Niederschläge geben:
Ag aus $AgNO_3$-Lösung (Silbervoltameter).
Cd aus $CdSO_4$ (Senn).
Pb aus Bleifluorsilikat, -acetat, -nitrat u. s. w.
Sn aus Chlorid (Zinnbaum).
Tl aus Thalliumhydroxyd (Mash-Akkumulator).

Härte. Es scheint, dass die harten Metalle im allgemeinen aus ihren einfachen Lösungen gute Niederschläge geben, die weicheren nicht. Folgende Tabelle enthält Härte, sowie den Quotienten „Spez. Gew./Atomgewicht", der nach Bottone mit der Härte parallel geht.

Metall	Härte	Spez. Gew. Atomgewicht	
Mn	1456	0,146	gute Niederschläge
Co	1450	0,141	
Ni	1410	0,150	
Fe	1375	0,140	
Co	1360	0,139	
Pd	1200	0,108	
Pt	1107	0,110	
Zn	1077	0,109	
Ag	984	0,0975	mittlere Härte
Au	979	0,097	
Sb	—	0,056	
Bi	—	0,047	
Cd	760	0,077	verästelte Niederschläge
Zn	651	0,061	
Pb	570	0,055	
Tl	565	0,058	

Valenz. Bekanntlich nimmt die ausflockende Wirkung von Elektrolyten mit der Wertigkeit des ausflockenden Ions zu. Das negativ geladene As_2S_3-Kolloïd wird durch Kationen ausgefällt, und zwar ist die zur Fällung nötige Konzentration bei KCl, KNO_3, KJ, K_2SO_4 etwa 70 bis 100 mal so gross als bei $BaCl_2$ und $MgSO_4$ und 500 bis 700 mal so gross als die von $AlCl_3$, $CrCl_3$ und $FeCl_3$. Ebenso fällen die Salze KCl, KNO_3, KJ, $BaCl_2$ etwa 50 mal so schwach das kolloïdale $Fe(OH)_3$, welches als positives Kolloïd durch die Anionen gefällt wird, als z. B. K_2SO_4 und $MgSO_4$. Verf. meint, dass diese Tendenz, kleine Partikel zu grösseren zu vereinigen, sich bei der Metallabscheidung merkbar macht, insofern, als mehrwertige Metalle im allgemeinen glattere, d. h. feste, in sich zusammengeschlossene Niederschläge geben. Wo also die Stellung in der obigen Härteskala keinen Anhalt gibt, d. h. bei den mittelharten Metallen, kann die Wertigkeit entscheidend werden, wie z. B. die dreiwertigen *Au*, *Sb* und *Bi* glatte Niederschläge geben, das einwertige *Ag* kristallinisch auswachsende. Umgekehrt muss man durch geeignete Zusätze, die glatte Niederschläge liefern, auch ein härteres Metall bekommen. Das Blei, welches Verf. mit seinem Verfahren (Gelatinezusatz) bekommt, hat das spezifische Gewicht 11,36, und behält es beim Umschmelzen. Blei, mit hohen Stromdichten gewonnen, hat jedoch nur 11,276. *Ag* aus KCN-Lösung ist härter als gewöhnliches *Ag*, und *Cu* kann man je nach dem Elektrolyten hart oder weich gewinnen. Verf. berechnet aus dem oben erwähnten Polarisationsunterschied von 0,007 Volt mit und ohne Gelatine, dass man für das Härten des Bleies auf diesem Wege 1,7 Kilowattstunden pro Tonne gebraucht.

Oberflächenspannung (Zugfestigkeit). Wenn ein nicht ebenes Metall in einer Flüssigkeit wäre, in der es sich auflösen könnte, so würde es infolge seiner Oberflächenspannung und derjenigen der Flüssigkeit von selbst allmählich eine ebene Fläche annehmen. Diese Kraft wird nun auch dahin zu wirken suchen, dass elektrolytisch das Metall glatt ausfällt, und zwar um so mehr, je grösser die Oberflächenspannung des Metalles ist; gehen nun Härte und Oberflächenspannung parallel, so werden harte Metalle leichter glatt ausfallen als weiche. Hartes Silber hat übrigens ein um 0,1 Volt höheres Potential, als gewöhnliches Silber, und seine Lösungswärme in *Hg* ist 2,03 cal, während die von geglühtem *Ag* 0,47 cal, die von gewöhnlichem Elektrolytsilber 0,10 cal ist.

Beziehung zwischen Oberflächenspannung, Härte, Löslichkeit und lösender Kraft. Verf. beginnt hier mit etwas gewagten Schlüssen. Er meint, dass je härter ein Stoff ist, d. h. je fester die Oberflächenteilchen zusammengehalten werden, desto löslicher der Stoff in Wasser ist. Es ist nicht zu leugnen, dass in der Tabelle, die Verf. aufführt, eine gewisse Parallelität zwischen Unlöslichkeit und Härte zu finden ist, aber die Tabelle gibt nur eine kleine Auswahl von Stoffen, und diese ist schon nicht ohne Ausnahmen. Setzt man statt der Härte den Quotienten „spez. Gewicht/Molekulargewicht" ein, so kann man auch für Flüssigkeiten eine Härteskala aufstellen, und die vom Verf. gegebene Tabelle zeigt, dass Parallelität zwischen Ionisationskraft als Lösungsmittel und Härte nicht zu verkennen ist.

Oberflächenspannung der Metalle unter dem Einfluss von Lösungen. Die Oberflächenspannung von Metallen ist kleiner in Wasser als in Luft, die Molekulardichte von Pyridin ist 14 mal so klein als die von Wasser, deshalb wird die Oberflächenspannung von *Pb* und *Ag* in Pyridin grösser erscheinen, als in Wasser. Deshalb geben auch $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$, in Pyridin gelöst, glatte Metallniederschläge. Ein Lösungsmittel überwindet die Kohäsion des zu lösenden Salzes; schon gelöste Stoffe verkleinern im allgemeinen die lösende Kraft, d. h. die Oberflächenspannung eines Stoffes in einer Lösung ist im allgemeinen grösser, als in reinem Lösungsmittel. Ist das auch bei Metallen der Fall, so folgt (der kühne Schluss), dass Anwesenheit von gelösten Stoffen den elektrolytischen Niederschlag härter, d. h. glatter macht. Salze lösen sich schwerer in Flüssigkeiten, die schon das Salz oder einen Bestandteil (gleiches Kation oder Anion) enthalten, d. h. ihre Oberflächenspannung ist darin grösser. Ueberträgt man dies auf Metalle, so wird ihre Oberflächenspannung und Härte um so grösser sein, je mehr Metallsalz in Lösung ist, d. h. konzentriertere Metallsalzlösungen geben glattere Niederschläge. Das gleiche ist der Fall, wenn freie Säure in der Lösung ist.

Reduktionsmittel. Verf. hat verschiedene starke Reduktionsmittel bei der Bleiraffination ausprobiert, aber ohne Erfolg, während Gelatine sehr günstig wirkt; vielleicht ist die Ursache, dass letztere nur äusserst langsam oxydiert wird, die anderen sofort, wenn sie mit einem Oxydationsmittel zusammenkommen.

Dissociation. Verf. sucht und findet Gründe, weshalb dissociierte Lösungen stärker vermehrend auf die Oberflächenspannung eines Metalles wirken, als weniger dissociierte, woher dann auch aus einer Lösung mit viel Ionen (also von besserer Leitfähigkeit) glattere Niederschläge entstehen.

Temperatur. Weil bei niedrigerer Temperatur eine Lösung meist eine geringere Kraft zur Ueberwindung der Oberflächenspannung hat (d. h. die Lösungskraft ist kleiner), so wird man bei niedrigerer Temperatur ein härteres Metall bekommen.

Diskussion. Burgess wendet sich gegen die Ansicht von Betts, dass die kristallinisch scheinenden Niederschläge oft nicht kristallinisch seien; das ist wenig wahrscheinlich, vielmehr werden nicht kristallinisch scheinende Niederschläge meist doch Kristalle enthalten, aber kleinere. Er teilt seine Erfahrungen über Eisen mit, das stets kristallinisch ausfällt. — Bancroft: Die Unterscheidung von Metallen, die gute und schlechte Niederschläge geben, ist nicht durchführbar, da man von demselben Metall je nach den Versuchsbedingungen gute und schlechte Niederschläge bekommen kann. — Referent ist der Ansicht, dass sehr viele Schlüsse des Verf. durchaus einer weiteren experimentellen Stütze bedürfen, ehe sie so, wie Verf. es tut, wieder als Fundament zu weiteren Schlüssen benutzt werden dürfen, dass die Betrachtungen des Verf. im übrigen aber allseitiger Beachtung wert sind. H. D.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Gazz. Chim. Ital. 35, 57—64, II. Sem. 1905. G. Pellini und M. Vaccari. Azioni chimiche del radio (Chemische Wirkungen des Radiums). Diese Versuche, die den Zweck hatten, die chemische Wirkung der Radiumemanationen mit derjenigen von anderen bekannten Strahlenarten zu vergleichen, wurden mit 5 mg Bromradium in der Weise ausgeführt, dass die mögliche Wirkung des Phosphorescenzlichtes, des Glasgefässes sowie diejenige der α- und teilweise auch die der β-Strahlen ausgeschlossen war.

Im Laufe der Versuche beobachteten die Verff., dass die der Einwirkung der γ- und wahrscheinlich auch den sekundären Strahlungen längere Zeit ausgesetzten Glaswandteile eine lebhaft violette Färbung zeigten, die selbst noch nach einigen Wochen andauerte.

Verff. fanden, dass die Reaktion

$$2HJ + O \longrightarrow H_2O + J_2$$

beschleunigt wird, und dass das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im Dunkel und unter dem Einfluss der Radiumemanationen etwa 1 : 1,10 war. Ebenso wird die Zersetzung von Propyl- und Isopropyljodid in Chloroform beschleunigt. Keine Wirkung üben dagegen die Radiumemanationen auf die aktinometrischen Gemische von Niepce de St. Victor (Uranylnitrat + Oxalsäure) von Roussin (Na-Nitroprussiat + Eisenchlorid + Wasser) und von Bunsen und Roscoe (Chlorknallgas) aus. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass nicht alle, selbst nicht die empfindlichsten, von dem Lichte hervorgerufenen Reaktionen von den erwähnten Radiumemanationen erzeugt werden können, was auch mit den Ergebnissen von Becquerel im Einklange steht. Die Verff. wiesen ausserdem als wahrscheinlich nach, dass die Radiumemanationen nur die Reaktionen zu erzeugen im stande sind, welche von den ultravioletten und Röntgenstrahlen hervorgerufen werden, und dass im allgemeinen das Radium die Oxydationsvorgänge beschleunigt. (Istit. Chimica generale. R. Università di Padova.) A. Chilesotti.

Ib., 65—86. F. Zecchini. Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. — Studio degli elettroliti in soluzione. (Beziehungen zwischen der elektrolytischen Dissociation und dem Brechungsvermögen. — Untersuchung über gelöste Elektrolyte.) Zweck dieser Arbeit war die Entscheidung der Frage, ob die Aenderungen des Brechungsvermögens von Elektrolyten in dissociierenden Lösungsmitteln tatsächlich mit der elektrolytischen Dissociation in ursächlicher Beziehung stehen. Zahlreiche Bestimmungen des Molekular-Brechungsvermögens wurden in wässeriger Lösung bei verschiedenen Verdünnungen ausgeführt. Untersucht wurden folgende Verbindungen: H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4, H_3PO_3, HF, CH_3COOH, CCl_3COOH, C_6H_6COOH, $NaOH$, KOH, NH_3, NH_4NO_3, $NaNO_3$, KCl, CH_3COOK. Die erhaltenen experimentellen Angaben zeigten zunächst, dass die aus dem Verhalten von sehr verdünnten Lösungen abgeleiteten Werte nicht berücksichtigt werden können, weil hier die Versuchsfehler zu irrigen Resultaten führen würden. Aus den zuverlässigen Ergebnissen ging nun hervor, dass die Hypothese von Le Blanc und Rohland, nach welchen das Wasserstoffion eine doppelt so grosse Refraktion als das neutrale Wasserstoffatom hat, nicht berechtigt ist.

Die äquivalente Refraktion von KOH und NH_3 zeigte sich annähernd konstant, und es gibt keinen Grund, anzunehmen, dass die OH'-Ionen eine von der des Oxydrils verschiedene Refraktion besitzen. Auch für die Salze wurden im allgemeinen nur geringe Aenderungen des Brechungsvermögens mit der Verdünnung beobachtet.

Alle diese Tatsachen, sowie die Berechnung der Molekular-Refraktion des Wassers aus den entsprechenden Werten von Säuren, Basen und Salzen konnten die Anschauungen von Ostwald und Le Blanc nicht bestätigen.

Verf. kommt zu dem Schluss, dass die Molekular-Refraktion von elektrolytisch dissociierten Verbindungen zwar Abweichungen von dem additiven Gesetze zeigen, dass aber die Einflüsse konstitutiver Natur nicht erklärt werden können, und dass das Brechungsvermögen von fremden Ursachen, wie Volumänderungen (durch Elektrostriktion), Einflüssen des Lösungsmittels beeinflusst wird. Die elektrolytische Dissociation ist wirkungslos oder ihr Einfluss wird in der Weise von den erwähnten Ursachen gestört, dass ein Zusammenhang mit der Dissociation kaum ersichtlich ist. (Istit. Chimica generale. R. Università di Padova.) A. Chilesotti.

Ib., 94—100. E. Pannain. Elettrolisi delle imidi. Ein Referat dieser Arbeit findet man in der Z. f. Elektroch. **11**, 646 (1905).

Ib., 111—122. G. Bruni und Finzi. Nota I, Studii sulla racemia. (Studien über die Racemie.) In dieser Arbeit vervollständigen und modifizieren die Verff. die von Bruni (Rend. R. Acc. Lincei **8**, 132 (1899) vorgeschlagene Methode, nach der man aus den kryohydratischen Kurven ableiten kann, ob aus zwei optischen Antipoden eine racemische Verbindung, ein inaktives Gemisch oder eine Reihe von gemischten pseudoracemischen Kristallen entsteht.

Verff. wenden die graphische Methode von Schreinemakers an und entwickeln die entsprechende Theorie. Es wurden Lösungen von diacetylweinsaurem und diacetylracemsaurem Ester in Aethylenbromid und in p-Xylol, sowie von Monoammoniumracemat und -Tartrat in Wasser unter-

sucht. In den zwei ersten Fällen entsteht aus den zwei Antipoden eine eigentliche racemische Verbindung, welche löslicher ist als die Komponenten. Im dritten Falle bildet sich ebenfalls eine racemische Verbindung, die aber weniger löslich als die Antipoden ist.

Ib., 122—131. Bruni. Nota II, Studii sulla racemia. Diese Abhandlung bezieht sich auf die vorigen (voriges Ref.) experimentellen Angaben über Lösungen von diacetylweinsaurem und diacetylracemisaurem Dimethylester in Aethylenbromid und *p*-Xylol. Verf. sucht diese Ergebnisse mit denen in Einklang zu bringen, die er früher in Gemeinschaft mit Padoa (Rend. R. Acc. Lincei **1**, 212 (1902) erhalten hatte, und woraus sich gezeigt hatte, dass der Diacetylracemsäureester in den erwähnten Lösungsmitteln unter bestimmten Bedingungen teilweise undissociiert ist. Er zeigte nämlich, dass man aus den kryohydratischen Punkten, die er und Finzi bestimmt hatten, zu analogen Schlussfolgerungen kommen kann, und dass man aus den Gefrieroberflächen und den entsprechenden Isothermen auf den molekularen Zustand, d. h. auf die Existenz von Molekülen des Racemkörpers schliessen kann. Verf. bespricht ausserdem andere Versuche über Lösungen des Diacetylracemsäureesters in Diphenylmethan und Naphtalin, aus welchen hervorging, dass die Racemverbindung auch in diesen Lösungsmitteln teilweise undissociiert ist. (Istit. chimica generale. R. Università di Bologna.)

A. Chilesotti.

Ib., 151—161. F. Giolitti und G. Bucci. Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati di solfato uranoso. (Ueber die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Hydraten des Uranosulfats.) 1. Ueber einige Eigenschaften des Uranosulfats. Es wird zuerst die Methode angegeben, um die Hydrate von $U(SO_4)_2$ mit 8 und 4 Mol H_2O darzustellen und das Verhalten dieser beiden Hydrate beschrieben. Das Oktohydrat verliert bei einer unter 90° liegenden Temperatur 4 Mol Wasser und geht in das Tetrahydrat über. Es wird bei 300° wasserfrei, und verliert im Wassertrockenschranke 6 Mol Wasser.

Es wurden die Wassermengen bestimmt, welche das $U(SO_4)_2 8 H_2O$ über Schwefelsäure bei normalem und bei 19 bis 20 mm Druck verliert. Die Kurven, welche die Aenderungen der Gewichtsverluste mit der Zeit angeben, liessen auf die Existenz der Hydrate mit 7, 3 und 2 Mol Wasser schliessen.

Das Tetrahydrat geht durch Erhitzen unter Luftabschluss in das wasserfreie Salz und schliesslich in das Oxyd U_3O_8 über. Ueber Schwefelsäure bei 19 bis 20 mm *Hg*-Druck verliert $U(SO_4)_2 4 H_2O$ 1 Mol Wasser rasch, und das übrige sehr langsam und es zeigt sich ein scharfer Unterschied des Wasserdampfdruckes in den zwei Systemen $U(SO_4)_2 4 H_2O$ und $U(SO_4)_2 3 H_2O$.

Ib., 162—170. Dieselben. Dasselbe. II. Oktohydrat und Tetrahydrat des Uranosulfats. Die thermometrische Methode ergab, dass die Umwandlungstemperatur des Okto- in das Tetrahydrat zwischen 68 und 87° liegt, und dass die Umwandlung in einem Temperaturgebiet stattfindet, in welchem das

$$U(SO_4)_2 8 H_2O$$

sich in metastabilem Gleichgewicht befindet.

Beim Erhitzen des Oktohydrates mit Wasser zeigte es sich, dass das System Uranosulfat — Wasser zwischen 18 und 105° mit den vier Phasen: gesättigter Dampf, gesättigte Lösung, $U(SO_4)_2 8 H_2O$, $U(SO_4)_2 4 H_2O$ leicht im Gleichgewicht gehalten werden kann, während ein derartiges System nach der Phasenregel ohne Freiheit ist. Es handelt sich nämlich um ein metastabiles Gleichgewicht.

Die genaue Bestimmung des dreifachen Punktes des eigentlich unveränderlichen Systems war nicht möglich. Doch konnten die Verff. aus den Löslichkeitskurven der zwei Hydrate mit 4 und $8 H_2O$ feststellen, dass die dem eigentlichen Gleichgewicht des Systems (Wasser), $U(SO_4)_2 4 H_2O$, $U(SO_4)_2 8 H_2O$ entsprechende Temperatur zwischen 18 und 20° liegt. Unter dieser Temperatur bildet das Oktohydrat die beständige Form, in welcher das $U(SO_4)_2$ sich aus der Lösung ausscheidet, über derselben Temperatur wird das Oktohydrat labil und das Tetrahydrat beständig. Verff. weisen ausserdem auf die Komplexität des Systems Uranoxyd-Schwefelsäure hin.

A. Chilesotti.

Ib., 170—181. F. Giolitti und V. Vecchiarelli. Osservazioni sul carbonato doppio di uranile e di ammonio. (Beobachtungen über das Uranylammonium-Doppelsulfat.) Die Bildung von verschiedenen Verbindungen und wahrscheinlich von komplexen Ionen durch Zusatz von zunehmenden Mengen $(NH_4)_2CO_3$ zur wässerigen Lösung von Uranylnitrat wurde durch die Aenderungen des Absorptionsspektrums nachgewiesen, und dieser Befund wurde durch Isolierung der nacheinander entstandenen Doppelsalze $2 UO_2CO_3 \cdot 3(NH_4)_2CO_3 \cdot 4 H_2O$ und $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$ bestätigt. Die Zersetzung des letzteren im Wassertrockenschrank erfolgt nach dem Schema $UO_2O + CO_2 \cdot 2(CH_4)_2CO_3$ und das letzte Zersetzungsprodukt verhält sich wie eine selbständige einheitliche Gruppe.

Auch in wässeriger Lösung, bei Anwesenheit eines Ueberschusses des festen Salzes, fängt das

$$UO_2 \cdot CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$$

zwischen 18,6 und 36,5° an zu zerfallen und die Zusammensetzung der Lösung bei höherer Temperatur machte es wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle die Zersetzung nach dem angegebenen Schema stattfindet. Diese Erscheinung sowie die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen des Salzes, welche mit der Zeit zunimmt, scheint für die Existenz von komplexen Ionen zu sprechen. A. Chilesotti.

Ib., 181—192. F. Giolitti. Sulle condizioni di stabilità di alcune sospensioni. (Ueber die Beständigkeitsbedingungen einiger Suspensionen.) Verf. untersucht die von verschiedenen Elektrolyten hervorgerufenen Koagulationsvorgänge in Lösungen von Ferrihydrat, von welchen einige nach der Methode von Péan de S. Gilles (Ann. d. Chim. et phys. [3], **46**, 47), die anderen nach derjenigen von Grahm (Lieb. Ann. **121**, 36) dargestellt worden waren.

Verf. fand, dass die von ihm untersuchten Elektrolyte in Bezug auf ihre koagulierende Wirkung in zwei Gruppen geteilt werden können. Zu der ersten Gruppe gehören die Säuren $H_2SO_4 \cdot H_2SO_3$, H_2SO_3, HJO_3, HJO_4, H_3BO_3, H_3PO_4 und die Salze von diesen und anderen Säuren.

Sie erzeugen momentan in den kolloïdalen Lösungen von Péan de S. Gilles, sowie in denjenigen von Graham einen zuerst flockigen, dann gallenartig werdenden Niederschlag, der aus dem von Graham benannten Hydrogel besteht. Die Elektrolyte der zweiten Gruppe (d. h. ganz reine HCl, HBr, HJ, HNO_3, $HClO_4$, $HBrO_3$) rufen in kleinen Mengen keine Fällung hervor, unter Anwendung von bestimmten grösseren Mengen schlagen sie dagegen aus dem Hydroxyl von Péan de S. Gilles das ganze Ferrihydrat nieder, in Form eines feinen, schweren, ziegelroten, einheitlichen Pulvers, welches auch nach dem Trocknen von reinem Wasser zu dem ursprünglichen Hydrosol gelöst wird und deshalb mit dem von Graham als festes Hydrosol bezeichneten Körper identisch zu sein scheint. Den Säuren dieser Gruppe gegenüber verhält sich die kolloïdale Lösung von Graham anders als die von Péan de S. Gilles. Die vollständige Fällung des Ferrihydrats kann nämlich

$\frac{MX}{N}$	A *Mo* mit 1,08 % C.		B *Mo* mit 1,08 % C.		C *Mo* mit 2,4 % C.		D kohlenstofffreies *Mo*	
	ε = Volt	π	ε	π	ε	π	ε	π
KCl	— 0,128	— 0,431	— 0,110	— 0,449	— 0,054	— 0,505	— 0,060	— 0,50
KBr	— 0,219	— 0,321	— 0,195	— 0,364	— 0,119	— 0,440	—	—
KJ	— 0,144	— 0,416	— 0,139	— 0,420	— 0,095	— 0,464	—	—
KNO_3	— 0,145	— 0,414	— 0,145	— 0,411	— 0,074	— 0,485	— 0,073	— 0,487
K_2SO_4	— 0,203	— 0,357	— 0,205	— 0,355	— 0,105	— 0,454	—	—
$C_2H_3O_2Na$	— 0,312	— 0,247	— 0,318	— 0,242	— 0,239	— 0,320	—	—
HCl	— 0,017	— 0,542	— 0,017	— 0,542	— 0,103	— 0,66	— 0,073	— 0,487
H_2SO_4	— 0,007	— 0,552	— 0,009	— 0,551	+ 0,071	— 0,631	— 0,042	— 0,518
KOH	— 0,668	+ 0,108	— 0,671	+ 0,111	— 0,536	— 0,023	— 0,65	+ 0,09

nicht erzeugt werden und die verschiedenen, langsam und stufenweise zur Abscheidung gelangenden Portionen besitzen untereinander verschiedene Eigenschaften; die wässerigen Lösungen der ersten Fraktionen des Niederschlages gleichen dem Hydrosol von Péan de S. Gilles, während diejenigen der letzteren, durch zunehmenden Säuregehalt niedergeschlagenen Portionen das Verhalten des Hydrosols von Graham zeigen. Aus diesen Erscheinungen zieht Verf. den Schluss, dass die suspendierenden Teilchen von Ferrihydrat in den kolloïdalen Lösungen von Péan de S. Gilles wahrscheinlich gleichförmig, in denen von Graham dagegen ungleichförmig sind, und dass die Elektrolyte der ersten Gruppe eine erhebliche Veränderung des molekularen Zustandes des Kolloïds erzeugen, während die der zweiten Gruppe die Moleküle des kolloïdalen Körpers unverändert abscheiden. Verf. erwähnt ausserdem das Verhalten von anderen, von verschiedenen Forschern untersuchten kolloïdalen Lösungen und zeigt, dass die gelbildende Wirkung der Elektrolyte auch von der Natur des Kolloïds abhängt. Er betont schliesslich, dass bei dem Studium der Gerinnungserscheinungen von kolloïdalen Lösungen verschiedene Typen von Koagulation unterschieden werden müssen. (Istit. Chimica. R. Universita di Roma.) A. Chilesotti.

ib., 193—224. L. Marino. Sul comportamento elettromotore del molibdeno e su alcune analogie con quello del cromo. (Ueber das elektromotorische Verhalten des Molybdäns und über einige Analogieverhältnisse mit demjenigen des Chroms.) In einigen Vorversuchen hat der Verf. das Verhalten des Metalls gegen Lösungen von Neutralsalzen untersucht und fand, dass die Salze $HgCl_2$, $HgBr_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ zu $HgCl$, $HgBr$, $CuCl$ und $FeCl_2$ reduziert werden. Gold, Platin und Iridium werden schwer aus den Lösungen ihrer Chloride selbst in der Siedehitze in metallischem Zustande ausgeschieden, leichter das Silber aus der Nitratlösung.

Durch Elektrolyse von verschieden konzentrierten Salzlösungen von NH_4F, H_2SO_4, H_3PO_4, KNO_3, $C_2H_3O_2Na$, KOH, $KClO_3$, K_2SO_4, HCl, KCl, HJ, KCN mit Hilfe einer Molybdänanode und einer Platinkathode und durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Anode und des gleichzeitig in einem Silbervoltameter abgeschiedenen Silber fand der Verf., dass das Molybdän sechswertig aufgelöst wird, und dass Aenderung der anodischen Stromdichte zwischen 0,05 und 1,8 Amp/qdm keinen Einfluss auf diesen Auflösungsvorgang ausübt.

Abweichungen wurden beobachtet bei der Elektrolyse von KJ-Lösungen infolge der anodischen Entwicklung von freiem Jod, was besonders leicht eintritt, wenn die Konzentration von KJ und die Stromdichte hoch werden. Bei Anwendung von Halogensalzen MX entstehen Verbindungen MoO_2X_2, von Säurestoffsalzen und Säuren dagegen Molybdänsäure. Sekundär können aber die sechswertigen Verbindungen von dem anodischen Metall zu blauen Verbindungen reduziert werden.

Auch bei der Elektrolyse von H_3PO_4 bei 90° und 275°, sowie von geschmolzenen Salzen

$$(ZnCl_2 + NaCl,\ KCl,\ KBr)$$

erfolgt die anodische Auflösung des Molybdäns unter Bildung von Verbindungen der sechswertigen Form.

In einer zweiten Reihe von Versuchen bestimmte der Veff. die EMK ε von Ketten des Typus

$$Mo \left| \frac{MX}{N} - \frac{KCl}{N} + HgCl \right| Hg,$$

nach dem Kompensationsverfahren. In obenstehender Tabelle sind die erhaltenen Werte von ε angegeben, deren Vorzeichen — und + darauf hindeutet, dass das *Mo* in der Kette als Anode, bezw. als Kathode fungierte. Daraus wurde in der bekannten Weise das entsprechende absolute Eigenpotential des Molybdäns π berechnet.

Verf. beobachtete Aenderungen der EMK, wenn das *Mo* kathodisch in H_2SO_4 polarisiert wurde, sowie wenn ein frischer Bruch erzeugt wurde.

Die EMK ändert sich auch mit der Zeit, und zwar bei der Kette

$$Mo \mid \underset{\text{Konz.}}{H_2SO_4} - \frac{KCl}{N} + HgCl \mid Hg$$

zwischen + 0,444 und + 0,158 Volt im Laufe von 19 Stunden beim 1,08 prozentigen *Mo*, zwischen + 0,452 und + 0,122 Volt im Laufe von etwa 26,5 Stunden beim 2,4 prozentigen *Mo*. Aehnliches Verhalten zeigte in derselben Kette das kohlenstofffreie *Mo*.

In letzterem Falle wird die EMK auch durch Vorbehandlung des Molybdäns mit chemischen Reagentien beeinflusst wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

ε in Volt	+ 0,261	+ 0,104
	ursprünglich	nach einer Nacht
ε in Volt	— 0,015	— 0,642
	beh. mit verd. H_2SO_4	beh. mit 1 n KOH

Um sichere Schlüsse über die Passivität des Molybdäns ziehen zu können, hat der Verf. die EMK von Ketten des Typus

$$Mo \mid \text{Elektrolyt} - H_2CrO_4 \mid Pt$$

gemessen. Aus den zahlreichen Versuchen ging hervor, dass im allgemeinen die EMK dieser Ketten beim Kurzschluss, wenn der innere Widerstand nicht zu gross ist, stark abnimmt. So sank z. B. die EMK der Kette

$$Mo \mid HCl - H_2CrO_4 \mid Pt$$

nach 40 Minuten. Kurzschluss von 1,40 auf weniger als 0,238 Volt. Diese Erscheinung wurde dem Auftreten des passiven Zustandes, welcher infolge der anodischen Betätigung des Molybdäns auftritt, zugeschrieben. Der Einfluss des Kurzschlusses hängt auch von der Natur und Konzentration des Elektrolyten ab, und zwar wurden die geringsten Aenderungen der EMK bei Anwendung von HCN (ε = 1,53 ⟶ 0,96) und KOH (ε = 1,79 ⟶ 1,40)

beobachtet. Bei Anwendung einer HJ-Lösung ist die Erreichung des Minimums der EMK der Kette von einer Entwicklung von freiem Jod am Molybdän begleitet. Die durch den Stromdurchgang hervorgerufene Passivitätserscheinung hängt stark von der Stromdichte ab. Wenn die Stromintensität der erwähnten Ketten durch Anbringen von äusseren Stromquellen verstärkt oder durch Erhöhen des inneren Widerstandes vermindert wurde, zeigte es sich, dass das Molybdän passiv wird, wenn die Dichte des anodisch polarisierenden Stromes zwischen 0,04 und 0,10 Amp/qcm liegt. Das Metall zeigt sich dagegen aktiv, wenn die untere Grenze nicht erreicht ist, und die EMK nähert sich dem maximalen Wert des aktiven Zustandes, wenn die Stromdichte 0,10 Amp/qcm übersteigt.

Diese Grenzen sind jedoch nicht als unbedingt fest anzusehen und können von anderen Umständen verschoben werden.

Der maximale beobachtete Wert der EMK der Kette $Mo \mid MX - H_2CrO_4 \mid Pt$, welcher dem Maximum des aktiven Zustandes entspricht und der durch kathodische Polarisierung in H_2SO_4 erreicht wird, beträgt rund 1,50 Volt (abgesehen von den kleinen Abweichungen, die von der Natur von MX bedingt werden).

Dem passiven Zustande entspricht dagegen die minimale EMK von etwa 0,20 Volt, die Differenz zwischen diesen Grenzwerten beträgt also 1,3 Volt.

Das Potential des Molybdäns kann aber alle möglichen Zwischenwerte annehmen, welche verschiedene Stufen des aktiven und passiven Zustandes charakterisieren. Der passive Zustand ist nicht beständig und das Molybdän ist nach dem Aufhören des passivierenden Einflusses bestrebt, die Aktivität wieder anzunehmen, was mit grösserer Geschwindigkeit als beim Chrom erfolgt.

Beim Molybdän wird die Passivität nur durch anodische Polarisierung hervorgerufen. Die Behandlung mit oxydierenden Agentien, welche das Chrom passiv machen, genügt nicht, um das Potential so stark zu ändern. Die stärkste Wirkung übt das Bromwasser aus.

So zeigte z. B. die Kette

$$Mo \mid KNO_3 - H_2CrO_4 \mid Pt,$$

deren EMK ursprünglich 1,030 Volt betrug, folgende Werte der EMK: 0,68 Volt nach der Behandlung mit Bromwasser, 0,70 bis 0,77 Volt nach der Behandlung mit rauchender Salpetersäure.

Das Molybdän zeigt sich in Berührung mit Chlor, Bromwasser, HNO_3-, $HClO_3$-Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur aktiv. Ebenso verhält es sich in Lösungen sauerstoffhaltiger Salze, von welchen es bei höherer Temperatur gelöst wird. Auch in Berührung mit konzentrierten Lösungen von HCl, HAr_2, HF, H_2SiF_6, H_2CrO_4, H_2SO_4 nimmt das Mo den aktiven Zustand an, obwohl es in diesen Lösungen nicht löslich ist.

Der maximale Wert der Aktivität wird aber durch kathodische Polarisierung erreicht und das entsprechende Potential sinkt um etwa 0,3 Volt nach einiger Zeit. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Chrom und Molybdän liegt darin, dass letzteres nicht fähig ist, niedere Oxydationsstufen bei der Auflösung zu liefern. Das aktive Molybdän geht stets unter Bildung von sechswertigen Verbindungen (MoO_2X_2 oder MoO_3) in Lösung. Der passive Zustand ist dagegen durch die Unfähigkeit, in Lösung zu gehen, charakterisiert. Die Passivierung des Molybdäns ist nach dem Verf. auf eine Aenderung des Oberflächenzustandes zurückzuführen. Verf. betont ausserdem, dass das Verhalten des Molybdäns die Hittorfsche Theorie der Passivität stützt und gegen die Hypothesen spricht, welche die Passivitätserscheinungen auf die Anwesenheit von Gas- oder Oxydschichten an der Oberfläche des Metalls zurückzuführen suchen. Die letztere Annahme wurde durch die Beobachtungen bestätigt, dass durch Erhöhung der anodischen Polarisierung unter starker Sauerstoffentwicklung das Molybdän wieder aktiv wird, sowie dass eine mit einer Oxydschicht bedeckte und passiv gewordene Mo-Anode, in der Ruhe den aktiven Zustand wieder annimmt, obwohl der Oxydüberzug nicht verschwunden ist.

Verf. glaubt ausserdem, dass auch die Le Blancsche Hypothese keine eigentliche Erklärung der Passivität sei, weil die verminderte Bildungsgeschwindigkeit der Ionen, nicht als Ursache, sondern als Folge der Passivität anzusehen ist.

Er kommt zum Schluss, dass die Ursache des passiven Zustandes nur durch eine genauere Kenntnis der Aenderungen, welche die Metalloberflächen durch gleichzeitige Wirkung des Stromes und des Elektrolyten erfahren, festgestellt werden kann, und beabsichtigt in diesem Sinne das Studium das Mo und seine höheren Homologen fortzusetzen. (Firenze. Lab. chim. farm. R. Istit. Studi superiori.)

A. Chilesotti.

ib., 228—232. Perotti. Dosaggio della cianamide ed applicazioni. (Quantitative Bestimmung des Cyanamids und Anwendungen.) Verf. beschreibt eine von ihm vorgeschlagene, volumetrische Bestimmungsmethode des Cyanamids im rohen Calciumcyanamid. Die zu Grunde liegende Reaktion ist:

$$CaN_2C + 2AgNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CN_2Ag_2.$$

ib., 245—277. Gallo. Equivalente elettrochimico del tellurio. Diese Arbeit wurde in der Z. f. Elektroch. **11**, 622 (1905) im Auszug wiedergegeben.

ib., 278—289. Foerster und Coffetti. Intorno alla elettrolisi delle soluzioni di solfato di rame. Die Abhandlung ist die italienische Uebersetzung der in der Z. f. Elektroch. **10**, 736 (1904) erschienenen Arbeit.

ib., 290—304. A. Quartaroli. Sull' equilibrio chimico di alcune basi nesse simultaneamente in contatto con acido fosforico. (Ueber das chemische Gleichgewicht von einigen gleichzeitig mit Phosphorsäure in Berührung gebrachten Basen). Verf. hat dieses Studium mit besonderer Rücksicht auf seine Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie unternommen. Er fand bei der Wiederholung von ähnlichen Versuchen von Berthelot (Compt. Rend. **132** (1901), 1. Sem., S. 1649, 1595 und 1517), dass der französische Chemiker zu irrigen Schlussfolgerungen gekommen war, und wurde deshalb zur Untersuchung von folgenden Fällen veranlasst:

(1) 1 Mol H_3PO_4 + 1 Aequiv. $Ca(OH)_2$ [oder $Ba(OH)_2$] + 2 Aequiv. $NaOH$ [oder KOH].

(2) 1 Mol H_3PO_4 + 1 Aequiv. $Ca(OH)_2$ [oder $Ba(OH)_2$] + 1 Aequiv. $NaOH$.

(3) 1 Mol H_3PO_4 + 1 Aequiv. MgO + 2 Aequiv. $NaOH$.

(4) 1 Mol H_3PO_4 + 1 Aequiv. MgO + 1 Aequiv. $NaOH$ [oder KOH].

Im ersten Falle wird ein Drittel der Phosphorsäure in Form von tri- und tetrabasischen Phosphaten gefällt, während nach Berthelots Angaben zwei Drittel der Säure sich unter Bildung von Doppelsalzen $Ca_3Na_6(PO_4)_4$ oder $Ba_3Na_6(PO_4)_4$ ausscheiden sollten. Die Lösung enthält bi- und tribasisches Phosphat. Nur bei Anwendung von $Ba(OH)_2$ und $NaOH$ enthält der Niederschlag fast die Hälfte des H_3PO_4 in Verbindung mit Na und Ba im Verhältnis $1\,Na : 1\,Ba$.

Im zweiten Falle werden ebenfalls kaum zwei Drittel von H_3PO_4 unter Bildung von Doppelsalzen

(wie Berthelot angibt) niedergeschlagen, sondern es findet eine ungleichmässige Verteilung der Basen in den zwei Phasen statt, und die Niederschläge bestehen aus bi-, tri- und bisweilen tetrabasischen Phosphaten, während mono- und bibasische Phosphate gelöst bleiden. Anders verhält sich Magnesia. Im dritten Falle geht nämlich bei Anwesenheit von $NaOH$ nur diese Basis in den Niederschlag über, während das Kalium teilweise mit dem Mg niedergeschlagen wird.

Im vierten Falle wird nur etwa ein Sechstel der Phosphorsäure abgeschieden und wahrscheinlich findet Bildung von löslichen Doppelphosphaten statt. (Labor. Chimica agraria. R. Università Pisa.) A. Chilesotti.

Ib., 341—364. L. Marino. Sulle condizioni di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 8H_2O$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Loro correlazione coi corrispondenti solfati della terre rare. (Ueber die Existenzbedingungen der Doppelsalze $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 8H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Ihre Analogieverhältnisse mit den entsprechenden Sulfaten der seltenen Erden.) Die Fähigkeit der Sesquioxyde bildenden Elemente, Doppelsalze $R_2(SO_4)_3 Me_2SO_4 \cdot 8H_2O$ zu liefern, nimmt mit der Neigung zur Alaunbildung und mit der Zunahme des sauren Charakters der entsprechenden Oxyde R_2O_3 ab. Doch konnte der Verf. beweisen, dass Al wie Ga, Zn, Th fähig ist, das Doppelsalz $Al_2(SO_4)_3 K_2SO_4 \cdot 8H_2O$ und das entsprechende Ammonsalz zu liefern, indem er durch Konzentrieren der Schmelze der entsprechenden Alaune seidenglänzende Kriställchen von der erwähnten Zusammensetzung erhielt und beobachtete, dass diese gesättigten Lösungen die Spannung von 1 Atmosphäre bei 95 bis 98° besitzen. Verf. fand ausserdem durch das Studium der heterogenen Systeme, welche aus den Komponenten $H_2O \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ und K_2SO_4 erhalten werden können, sowie aus den Löslichkeitskurve des Alauns, dass das Existenzgebiet des Oktohydrates in das Gebiet der übergesättigten Lösungen fällt. Es ergab sich ferner, dass aus den Systemen von H_2O, $Al_2(SO_4)_3\,18H_2O$, K_2SO_4 stets das Alaun als feste Phase auftritt, wenn die Wassermenge hinreichend ist; aus den übersättigten, sehr konzentrierten Lösungen kann sich neben dem Alaun das Hydrat mit 14 Mol H_2O abscheiden. Aus dem Löslichkeitsverhältnis zwischen den Hydraten $R_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 8H_2O$ (wo $R = Al \cdot Ga \cdot Zn\,Tl$) und den entsprechenden Alaunen wurde die Folgerung abgeleitet, dass die Existenz der Alaune der seltenen Erden als sehr wahrscheinlich anzusehen ist. (Firenze. Lab. di Chimica Farmaceutica R. Istit. di Studi super. Firenze.) A. Chilesotti.

Ib., 365—369. Ulpiani und Rodano. Elettrosintesi nel gruppo dic cianoderivati. (Elektrosynthesis von Cyanderivaten.). Weems (Amer. chem. Journ. **16**, 569) hat durch Elektrolyse des Natriumsalzes des Cyanessigsäure-Esters den unveränderten Ester wiedergewonnen. Die Verff. sind bei Wiederholung dieses Versuches unter verschiedenen Bedingungen zu keinem positiven Resultat gekommen.

Die Elektrolyse des Na-Salzes des cyanmalonsauren Esters

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ Na\,C-CN \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

lieferte dagegen das Produkt

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ CN-C & - & C-CN \cdot 1^1/_2\,H_2O, \\ | & & | \\ C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 \end{array}$$

welches an der Anode entsteht, indem sich zwei entladene Anionen

$$\left(\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C-CN \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}\right)$$

miteinander verknüpfen. Die günstigsten Versuchsbedingungen, unter welchen eine Ausbeute von 21%, erhalten wurde, sind nach dem Verf. folgende: Konzentration des Na-Cyanmalonsäure-Esters 1%, Stromstärke 0,2 bis 0,25 Amp., Platinelektroden aus Blech (von nicht angegebener Grösse). Die Elektrolyse wurde in einem Becherglas ausgeführt; dabei entsteht ein Oel, welches zu einem weissen kristallinischen Körper erstarrt. Das Produkt kann durch Umkristallisieren aus 60 prozentigem Alkohol gereinigt werden. Es besitzt dann den Schmelzpunkt 56 bis 57°. Aus kryoskopischen Messungen wurde das Molekulargewicht 364 bis 377 berechnet, während die Theorie 395 erfordert. Auch die Analysenangaben sind mit der angegebenen Formel in gutem Einklange.

A. Chilesotti.

Ib., 407—417. L. Marino und G. Sericano. Studio fisicochimico sulla natura chimica degli enzimi e sulla loro attivita (Physiko-chemische Untersuchungen über die chemische Natur und die Wirkungsweise der Enzyme.) In dieser ersten Abhandlung beschreibt der Verf. einige Vorversuche über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die fermentative Wirkung von Emulsin und Maltase, aus welchen hervorzugehen scheint, dass die dadurch hervorgerufenen Aenderungen der Aktivität periodischer Natur sind. Von den beiden gleichzeitig wirkenden Agentien (Licht- und Wärmestrahlungen) übt wahrscheinlich das Licht einen überwiegenden Einfluss aus. Verff. fanden ausserdem, dass gleich konzentrierte Lösungen von reinem Emulsin und von Maltase gleichen Brechungsindex, gleiches spezifisches Drehungsvermögen und gleich grosse spezifische Leitfähigkeit besitzen. Diese physikochemischen Untersuchungen, welche neues Licht auf die noch fragliche chemische Natur der Enzyme werfen sollen, werden von den Verff. fortgesetzt. (Lab. Chimica farmaceutica. Genova.) A. Chilesotti.

Ib., 417—421. Piccini. Osservazioni ad una memoria del Prof. Werner. (Bemerkungen zu einer Abhandlung von Professor Werner.) Diese nachgelassene Schrift des hervorragenden italienischen Chemikers, welche im Auszug nicht besprochen werden kann, bildet eine ernste Kritik der Arbeit „Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems" (Ber. 1905, 4. Heft), in welcher Professor Werner eine neue Anordnung der chemischen Elemente vorschlägt. Verf. betont hauptsächlich, dass Werner mehr das alte periodische System von Mendelejeff zu zerstören als ein neues zu bauen sucht.

A. Chilesotti.

Ib., 537—539. M. Betti. Forma simplicissima di un gasometro a pressione costante ma variabile a volonta. (Sehr einfache Form eines Gasometers, bei konstantem, aber beliebig veränderlichem Druck.) Der vom Verf. ausgedachte Apparat besteht aus einem Mitscherlichschen oder Pepysschen modifizierten Gasometer, aus welchem das gesamte Gas bei konstantem Druck austritt; dieser konstante Druck kann aber jeden gewünschten Wert besitzen. A. Chilesotti.

Ib., 604—628. A. Coppadoro. Elettrolisi con correnti alternate. I. Elettrolisi dei cloruri alcalini. (Elektrolysen mit Wechselstrom. I. Elektrolyse von Alkalichloriden.) Benutzt wurde ein Wechselstrom von 42 Perioden in der

Sekunde und als Elektrolyt dienten $3N$-Lösungen von KCl und $NaCl$.

Bei Anwendung von Platinelektroden und bei Temperaturen von 15 bis 30° findet keine Zersetzung der Elektrolyte statt, wenn die Stromdichte 50 Amp/qdm nicht übersteigt.

Bei höheren Stromdichten von 81, 108, 162, 216 bis 324 Amp/qdm, bildet sich Hypochlorit und bisweilen auch Chlorat, und die Hypochloritausbeute nimmt mit der Stromdichte zu. Anfangs besteht das entwickelte Gas ausschliesslich aus Wasserstoff, bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse beginnt auch Sauerstoffentwicklung. Chlorgas wird nur spurenweise im ersten Augenblick entwickelt.

Die Platinelektroden werden angegriffen unter Bildung von Platinschwarz und Platinchlorid, welches letztere sich mit KCl zu dem unlöslichen K_2PtCl_6 vereinigt.

Bei nicht allzu grossen Stromdichten (bis auf etwa 216 Amp/qcm) bedecken sich die Elektroden mit einer Platinschwarzschicht. Diese Platinierung und die durch Zerstörung entstandene Suspension von Platinschwarz bedingen eine fortwährende rasche Abnahme der Stromausbeute, welche Null wird, sobald die Platinierung vollständig ist. Der Hypochloritgehalt der Lösung wird vielmehr beim Fortsetzen der Elektrolyse geringer, infolge der durch Platinschwarz katalytisch beschleunigten Zersetzung in Sauerstoff und Chlorid.

Während der Elektrolyse bemerkt man auch ein Sinken der Klemmenspannung und der Polarisation, welches ebenfalls auf die Platinierung zurückzuführen ist.

Verf. zeigt ausserdem, dass Angriff und Auflösung der Platinelektroden sowohl durch kathodische (Bildung von Na- und K-Platinlegierungen) wie durch anodische (Chloreinwirkung) Vorgänge hervorgerufen wird. Bei Anwendung von Achesons Graphitelektroden erfordert die Hypochloridbildung viel höhere Stromdichten (mindestens 1000 Amp/qdm); die Elektroden werden aber dabei sehr stark angegriffen. (Milano. Istit. elettrochimico del R. Politecnico.) A. Chilesotti.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 25. Oktober 1906:

12i. U. 2844. Verfahren zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen. The United Alkali Company Limited, Liverpool. 19. 3. 06.

12o. B. 40529. Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20. 7. 05.

12q. B. 34979. Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen; Zus. z. Pat. 157909. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8. 8. 03.

12q. F. 17148. Verfahren, um in der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure die Sulfogruppen teilweise oder ganz durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen zu ersetzen; Zus. z. Anm. F. 17101. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16. 1. 03.

12q. W. 24884. Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 18. 8. 05.

21f. J. 8926. Verfahren zur Herstellung von aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle bestehenden Glühfäden für elektrische Glühlampen; Zus. z. Anm. J. 8480. Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg. 8. 2. 06.

21f. S. 22472. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrisches Licht aus pulverförmigem Wolframmetall oder Mischungen von Pulver des Wolframmetalls mit Pulvern anderer Metalle. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 16. 3. 06.

Vom 29. Oktober 1906:

12e. H. 36937. Verfahren, um eine starke Oxydation von Flüssigkeiten herbeizuführen, bezw. zur Ausscheidung von Niederschlägen durch Oxydation; Zus. z. Pat. 130359. A. Holle & Cie., Düsseldorf. 17. 1. 06.

11o. K. 30823. Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäurederivaten des Anthrachinons. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 2. 12. 05.

21f. L. 21911. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen. J. Lux, Wien. 11. 12. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Vom 25. Oktober 1906:

21e. F. 20018. Thermoelektrisches Element zur Messung von Wechselströmen. 27. 12. 05.

Vom 29. Oktober 1906:

40a. C. 13295. Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldführenden Gewässern durch Amalgamierung. 27. 6. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 29. Oktober 1906:

12d. 179086. Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen in Brei- oder Schlammform mittels der Elektroosmose; Zus. z. Pat. 124509. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16. 6. 03.

12h. 179211. Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke; Zus. z. Pat. 177252. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 7. 12. 04.

12i. 179288. Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf elektrischem Wege. Atmospheric-Products Co., Niagara-Falls, V. St. A. 10. 7. 02.

12k. 179300. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin. 31. 1. 02.

12o. 178934. Verfahren zur Darstellung von Isoborneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 27. 3. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 7. 12. 03 anerkannt.)

12p. 178935. Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkylbarbitursäuren. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29. 11. 05.

12p. 179212 Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins. E. Merck, Darmstadt. 10. 11. 04.

12q. 178936. Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazooxydnaphtalinsulfosäuren; Zus. z. Pat. 175593. Kalle & Co., Akt-Ges., Biebrich a. Rh. 7. 7. 05.

12q. 179294. Verfahren zur Darstellung des Indophenols: NH_2-<__>-N=<__>=O. Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 6. 6. 05.

12q. 179295. Verfahren zur Darstellung des Indophenols: NH_2-<__>-N=<__>=O; Zus. z. Pat. 179294. Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 5. 11. 05.

BERICHTIGUNG.

In dem Bericht über die 78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Heft 43, S. 787, rechte Spalte, Zeile 12 von unten muss es heissen: Vosseler statt Nosseler.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Der frühere Königsberger Professor der Chemie, Prof. Dr. W. Lossen, ist hier im Alter von 68 Jahren gestorben.

Athen. An Stelle von Professor Christomanos ist Prof. Dr. Zenghelis als Professor für allgemeine Chemie und Direktor des Universitätslaboratoriums berufen.

Berlin. Zu Ehren Georg Kahlbaums wird in nächster Zeit ein wissenschaftliches Gedenkwerk herausgegeben, das sich mit der Geschichte der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, befassen wird, und zu dem 70 namhafte Gelehrte ihre Mitwirkung zugesagt haben. Es wird in den vier Sprachen: Deutsch, Französisch, Englisch und Italienisch abgefasst und wird viele für den Werdegang der Chemie bedeutungsvolle Abbildungen enthalten. Das Buch soll mit einer Beschreibung des Lebens und der Persönlichkeit Kahlbaums eingeleitet werden. — Hier starb der frühere Leiter der Fabrik Vienenburg und Malmö, Dr. O. Ritter von Grueber, als hervorragender Fachmann der Superphosphatindustrie.

Frankfurt a. M. Der Chemiker Dr. Becker erhielt den Titel Professor.

Graz. Infolge der Berufung von Prof. Zd. H. Skraup nach Wien an Stelle von Prof. Lieben übernimmt Prof. H. Schrötter (pharmazeutische Chemie) die interimistische Leitung des chemischen Universitätslaboratoriums. Die Vorlesung über allgemeine und anorganische Experimentalchemie sowie die chemischen Uebungen für Anfänger übernimmt Privatdozent R. Kremann (physikalische Chemie). Kremanns übrige angekündigte Vorlesungen fallen mit Ausnahme der Vorlesung über die physikochemischen Grundlagen der analytischen Chemie und des physikochemischen Praktikums aus.

Karlsruhe. Der bekannte Direktor der A.-G. Färberei von Printz, Dr. M. Richter, Verfasser des Lexikons der Kohlenstoffverbindungen, wurde zum Professor ernannt.

Leipzig. Dr. H. Freundlich habilitierte sich für physikalische und anorganische Chemie.

Liverpool. Der bekannte chemische Grossindustrielle und Parlamentarier Sir John Brunner (Chef von Brunner, Mond & Co.) hat von einer grösseren Stiftung für die Universität die Summe von 10000 Pfd. Sterl. speziell zur Errichtung und Dotation einer Professur für physikalische Chemie bestimmt. Dieser Lehrstuhl wurde Dr. F. G. Donnan übertragen. Das fehlende Institut wurde als erstes der physikalischen Chemie in England geweihtes durch eine ebenso hochherzige Gabe eines anderen chemischen Grossindustriellen, K. E. Muspratt, errichtet, der bisher nicht weniger als 14000 Pfd. Sterl. dafür hergegeben hat. Die feierliche Einweihung des etwa Ende d. J. seiner inneren Vollendung entgegensehenden Instituts fand in Gegenwart einer grossen Zahl englischer und einiger ausländischer Fachgenossen (aus Gross-Bothen, Christiania, Utrecht, Toronto, Breslau) am 12. und 13. Oktober statt. Sir William Ramsay hielt die Eröffnungsrede, in der er das neue Institut dem selbständigen Denken und rein wissenschaftlicher Forschung weihte. Nach der feierlichen Eröffnung und Besichtigung erfreute W. Ostwald die Festversammlung durch eine „Adresse" über einige Grundbegriffe der chemischen Philosophie. Das gesellige Zusammensein der Festgenossen wurde in gastfreiester Weise durch eine Reihe von gemeinsamen Dinners und Luncheons gefördert. R. A.

Marburg. Der Physiker Dr. A. Wigand erhielt von der Batavischen Akademie der Wissenschaften in Rotterdam die Goldene Medaille für seine Arbeiten über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der Elemente in ihren verschiedenen allotropen Zuständen.

München (Deutsches Museum). Das Preisgericht über die Entwürfe zur Errichtung eines Gebäudes für das Deutsche Museum erteilte den ersten Preis mit Stimmeneinheit dem Professor Seidl. An Stelle eines zweiten Preises von 10000 Mk. und eines dritten Preises von 5000 Mk. wurden zwei Preise von je 7500 Mk. an die Architekten Troost und Jäger einerseits und an den Regierungsbaumeister Buchert anderseits verteilt.

Paris. Frau Curie hat eine Antrittsvorlesung über die Elektronen- und Ionentheorie gehalten.

Toronto. Die Universität ernannte Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig zum Ehrendoktor.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderungen.

Nr. 262. Böhlendorf, jetzt: Charlottenburg 4, Sybelstrasse 53.

Nr. 756. Friderich, jetzt: Paris, 72 Rue Taitbout.

„ 799. Marie, jetzt: Paris VI, 98 Rue cherche midi.

„ 812. Hafen, jetzt: Wien I, Singer-Strasse 22.

„ 900. Jahn, jetzt: Göttingen, Obere Masch-Strasse 22.

„ 1063. Fraenckel, jetzt: Heidelberg, Märzgasse 24.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 16. November 1906. Nr. 46. (S. 829—852.)

ÜBER DIE MESSUNG DER DICHTIGKEIT VAGABUNDIERENDER STRÖME IM ERDREICH.

Von *F. Haber* und *K. Liese*.

(Aus dem Chemisch-Technischen Institut der Hochschule in Karlsruhe.)

§ 1. Einleitung.

Die Untersuchung von Haber und Goldschmidt[1]) über den anodischen Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens enthält einen Hinweis auf die Möglichkeit, die Dichtigkeit der Ströme im Erdreich zu bestimmen. Die hier mitgeteilten Versuche betreffen die experimentelle Ausbildung dieses Verfahrens und erläutern seine Anwendung in der Praxis, in Verbindung mit der Benutzung von Tastelektroden, wie sie Haber und Goldschmidt beschrieben haben. Ein Teil der zur praktischen Erzielung des Verfahrens in den Strassen von Karlsruhe unternommenen Arbeiten ist bereits von F. Haber im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung mitgeteilt worden[2]). Es erscheint zweckmässig, diese Angaben hier zu wiederholen, um daran den Bericht über das Ergebnis der Aufgrabungen anzuschliessen, bei denen die nach den Messungen als gefährdet bezeichneten Rohre in der Tat stark angegriffen gefunden wurden. Dagegen sind die allgemeinen technischen Betrachtungen, welche an jener Stelle gegeben sind, in diese Mitteilung nicht aufgenommen worden.

§ 2. Die Aufgabe der Untersuchung und die Messvorrichtung.

Wir haben es uns wesentlich angelegen sein lassen, ein Verfahren auszubilden, welches die Dichtigkeit elektrischer Ströme im Erdreich unmittelbar in der Nähe eiserner Rohrstränge in den Grenzen von 0,05 bis 1 Milliampère mit guter Genauigkeit zu bestimmen erlaubte. Es handelt sich dabei vorzugsweise um Ströme, welche aus dem Rohr in das Erdreich oder umgekehrt übertreten. Fliesst der positive Strom aus einem metallisch leitenden Eisenrohr in das elektrolytisch leitende Erdreich, so geht nach früherer Feststellung das Eisen als zweiwertiges Metall annähernd in dem durch das Faradaysche Gesetz gegebenen Umfange in Lösung. Fliesst ein solcher Strom etwa, wie es den Betriebsverhältnissen der Strassenbahnen in den Grossstädten entspricht, 18 Stunden täglich, und beträgt die Dichtigkeit des aus dem Rohre austretenden Stromes auf das Quadratdecimeter 1 Milliampère, so wird bei vollkommen gleichförmigem Angriff jährlich 0,1 mm von dem Rohre theoretisch abgefressen. Ein solcher Angriff erscheint unbedingt gefährlich für den Bestand der Rohre, insbesondere da Ungleichförmigkeiten nie ausbleiben werden, welche bedingen, dass er an

Fig. 314.

einzelnen Stellen viel rascher, an anderen langsamer fortschreitet. Auf der anderen Seite wird man Stromdichten, und dementsprechend Anfressungen, die mehr als zwanzigmal kleiner sind, praktisch als unerheblich ansprechen dürfen. Das Prinzip, das wir angewandt haben, stellt eine Umkehrung des gewöhnlichen Kupfer-, bezw. Silbercoulometers dar. Während für gewöhnlich der Strom durch metallische Zuführung zur Anodenplatte des Coulometers geleitet wird, von dort in den Elektrolyt übergeht und durch die Kathodenplatte und die mit ihr verbundene metallische Ableitung zur Stromquelle zurückkehrt, musste hier, wo Strom in dem elektrolytisch leitenden Erdreiche gemessen werden sollte, der Stromein- und der Stromaustritt von dem Erdreich in den Elektrolyten erfolgen und die Anoden- und Kathodenplatte des Coulometers direkt metallisch miteinander verbunden werden. Damit ergab sich die folgende, schon von Haber und Goldschmidt entworfene Fig. 314. Die beiden Coulometerplatten, welche durch eine starke Linie in der Mitte der Figur gekennzeichnet sind, liegen blank aneinander.

1) Z. f. Elektroch. 12, 49 (1906).

2) Unter dem Titel: „Die vagabundierenden Strassenbahnströme und die durch sie bedingte Gefährdung des Rohrnetzes in der Stadt Karlsruhe i. B.“ (1906).

Die nach aussen gekehrten Seiten sind mit dem zu einer Paste verdickten Elektrolyt bedeckt und durch ein Blatt Pergamentpapier, das mit Glaubersalzlösung (10 % krist. Salz) durchfeuchtet wird, von dem Erdreich getrennt. Die Platten sitzen in einer Ebonitfassung, welche ihrerseits in einen Holzrahmen eingelassen ist. Es wurden durchweg quadratische Holzrahmen benutzt, welche 1 qdm im Lichten frei liessen, während ihre Kantenlänge 15 cm betrug. Die Dicke des Rahmens belief sich auf 40 mm, so dass die mit Paste und Erdreich erfüllte Oeffnung auf jeder Seite rund 19,5 mm ausmachte. Die benutzten Platten waren von Kupfer oder Silber. Die Kupferplatten waren je 0,5 mm, die Silberplatten je 0,3 mm stark. Die Kantenlänge der Kupfer- und Silberplatten betrug 11 cm, so dass sie auf jeder Seite 5 mm tief in die enge Hartgummirinne, welche sie mit kleinem seitlichen Spielraum ausfüllten, hineinreichten. Mit den Platten wurde in die Hartgummirinne ein schmaler Gummistreifen an jeder der vier Plattenkanten als Dichtung eingeschoben. Dadurch wurde verhindert, dass die Flüssigkeit der Paste in die Hartgummifassung und zwischen die beiden Platten drang und Messfehler veranlasste. Um die Platten aus- und einführen zu können, war eine von den vier Seiten des Rahmens abnehmbar. Durch eine kleine Veränderung konnten diese Erdcoulometer auch als Erdampèremeter benutzt werden. Wurde nämlich zwischen die Platten ein Glimmerblatt gelegt, welches sie isolierte, und je ein isolierter Draht durch den Rahmen zu den beiden Platten geführt, so erlaubte ein mit diesen beiden Drähten verbundenes Galvanometer, direkt die Stromstärke zu messen. Wurden die Rahmen in dieser Art zur Strommessung verwendet, so war eine Entfernung der Platten aus den Rahmen zwecks Wägung offenbar nicht erforderlich. Deswegen konnten die Fugen zwischen Platten und Hartgummiführung mit isolierendem Lack dicht geschlossen werden, womit jede Gefahr gelegentlichen Eindringens des Elektrolyten zwischen die Platten beseitigt war. Ein solches Eindringen der Lösung würde hier, wo jede direkte, leitende Verbindung zwischen den Platten ausser der durch das Galvanometer, ausgeschlossen sein musste, die Messung ganz unbrauchbar gemacht haben. Die befriedigende Isolation der Platten liess sich stets dadurch leicht prüfen, dass ein feines Galvanometer keinen Ausschlag im Stromkreise einer Batterie gab, deren Pole an die beiden Platten gelegt wurden, wenn die von den Platten ausgehenden Drähte unverbunden waren.

Gelegentlich wurden kleinere Rahmen verwendet, welche bei ebenfalls quadratischer Form eine Fläche von 5 × 5 cm frei liessen. Sie boten jedoch keine Vorteile, während das kleinere Niederschlagsgewicht, das auf der kleineren Fläche zu stande kam, die coulometrische Benutzung bei kleinen Stromstärken ungenau machte. Deshalb verwendeten wir für die definitiven Messungen nur die grösseren Rahmen. Mit der beschriebenen viereckigen Rahmenform ist der Nachteil verbunden, dass die gewogenen Platten beim Aus- und Einführen manchmal durch die Nutenwände eine kleine Schramme bekommen. Wir haben deshalb beiläufig versucht, den Rahmen aus zwei Ringen zu bilden, die mit Gewinden versehen waren und aufeinander geschraubt wurden. Es ist sicherlich möglich, die Rahmenform so zu wählen, dass die Bildung von Schrammen gänzlich vermieden wird[1]).

Die Prüfung der Erdcoulometer auf ihre Verwendbarkeit verlangte eine Reihe von Beobachtungen. Denkt man sich in einen solchen Rahmen von der einen Seite her einen bekannten Strom ein- und aus ihm auf der anderen Seite wieder austreten, so muss derselbe in dem zu zweit beschriebenen Falle der isolierten Platten offenbar seinem vollen Betrage nach durch das Galvanometer gehen und von dem Galvanometer richtig angezeigt werden. In dem zuerst erläuterten Falle, bei welchem die Gewichtsänderung der Platten und aus ihr die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge bestimmt werden soll, wird hingegen die Brauchbarkeit des Resultates davon abhängen, ob eine Metallfällung ohne störende Nebenvorgänge und in gut wägbarer Form erfolgt. Die Versuche über die Genauigkeit, mit welcher coulometrisch mit Hilfe der Rahmen eine bekannte, durch den Rahmen gehende Strommenge bestimmt werden kann, sind darum im folgenden Abschnitte zunächst mitgeteilt.

Ist die Messung einer durch den Rahmen hindurchgehenden Strommenge coulometrisch, oder einer durch ihn gehenden Stromstärke ampèremetrisch genau möglich, so bleibt weiter zu fragen, ob nach Einsetzen des Rahmens in den Weg eines Erdstromes durch den Rahmen dieselbe Strommenge fliessen wird, die zuvor den gleichen Weg nahm. Abgesehen von den zufälligen Einflüssen, welche das Eingraben des Rahmens insofern bewirken mag, als es den Verband der Erdschichten ändert und damit deren Leitfähigkeit beeinflusst, wird die Polarisierbarkeit der Platten von prinzipieller Bedeutung sein. Die verschiedenen, diesen Punkten gewidmeten Versuche sind in den §§ 4 u. 5 dargestellt. Sie ergeben die Gewissheit, dass die ampèremetrische wie die coulometrische Messung der vagabundierenden Ströme im Erdreich mit Hilfe der Rahmen in dem vornehmlich wichtigen Be-

---

1) Eine Anzahl Handgriffe, die bei der Benutzung der Rahmen vorzunehmen sind, findet man in dem citierten Aufsatz im Journal für Gasbeleuchtung von F. Haber genau angegeben.

zirk von 0,05 Milliampère bis 1,0 Milliampère/qdm mit erheblicher, jenseits dieser Grenze mit etwas kleinerer Genauigkeit möglich ist.

§ 3. Die Genauigkeit der Kupfer- und Silberfällung bei kleinen Stromdichten[1]).

Es wurden zunächst Versuche über die Genauigkeit der Kupferfällung bei kleinen Stromdichten angestellt. Dabei befand sich als Vergleichsinstrument ein gewöhnliches Kupfervoltameter im selben Stromkreise, dessen Kathode so klein war, dass die Stromdichten nicht unter 0,5 Amp/qdm betrugen. Dieses Vergleichs-Kupfercoulometer war mit der von Oettel angegebenen Lösung beschickt, welche folgende Zusammensetzung hat: 150 g Kupfersulfat, je 50 g konzentrierte Schwefelsäure und Alkohol, gelöst in 1 Liter Wasser. Um mit den Verhältnissen bei schwachen Stromdichten und gleichzeitiger Beschränkung der Kathodenlösung auf eine dünne Schicht längs der Kathode (wie dies den Bedingungen im Erdcoulometer entspricht) vertraut zu werden, wurde die kupferne Versuchskathode, welche ein quadratisches Blech von 1 dm Kantenlänge darstellte, an einer kupfernen Zuführung zunächst in einen Trog mit derselben Oettelschen Lösung zwischen zwei parallele, grosse Kupferanoden eingehängt. Die Durchgangsstelle der Zuführung durch die Grenzfläche der Lösung gegen die Luft wurde durch einen Fettüberzug geschützt. Die Kathode war auf beiden Seiten mit einem Blatt Asbestpapier belegt, darüber wurde Pergamentpapier gespannt. Die mit der Lösung getränkte Asbestschicht stellte den Vorrat an Kupfersulfat dar, welcher die zur Fällung durch den Strom gelangenden Cupriionen hergab. Sie diente zugleich mit der Pergamentpapierschicht zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffes. Es wurden Stromdichten von 0,5 und 1,6 Milliampère/qdm verwendet. Die Stromdauer wurde so gewählt, dass 50 bis 60 mg Kupfer im Vergleichscoulometer sich ausschieden. An der Versuchskathode war die Gewichtszunahme nur zwei Drittel so gross. Um den Abschluss der Luft, bezw. lufthaltiger Lösung vollständiger zu machen, wurde das lose die (mit Asbestpapier bekleidete) Platte umgebende Pergamentpapier durch zwei fest anliegende Gipsplatten ersetzt. Die Randfugen wurden sorgfältig mit Gipsbrei ausgestrichen. Mit dieser Anordnung wurde bei einem längeren Versuche ein günstiges Ergebnis erzielt.

Es fand sich nämlich bei nahezu 1,6 Milliampère/qdm Stromdichte mit etwa 87 Stunden Stromdauer:

Zunahme der Vergleichskathode 0,3058 g,
„ „ Versuchskathode . 0,3032 „
entsprechend 99,8 % der Theorie.

Bei einem zweiten, kürzeren Versuche aber wurde bei annähernd derselben Stromdichte nach rund 6 Stunden erhalten:

Zunahme der Vergleichskathode 0,0186 g,
„ „ Versuchskathode . 0,0033 „

Es lag nahe, zu vermuten, dass der Sauerstoffgehalt der feuchten Asbestschicht den wesentlichsten Anteil an den Versuchsfehlern hatte. Deshalb wurde die Oettelsche Lösung vor der Verwendung längere Zeit über Kupfergranalien gestellt und dann in einer Kohlensäureatmosphäre auf den Asbest und mit diesem auf die Versuchskathode gebracht, die alsbald durch die Gipsplatten wie zuvor abgesperrt wurde. Das Ergebnis war in der Tat jetzt ein befriedigendes:

Stromdichte: 1,6 Milliamp/qdm; Zeit: etwa 6 Stunden.

Zunahme der Vergleichskathode 0,0183 g,
„ „ Versuchskathode . 0,0187 „
entsprechend 102,2 % der Theorie.

Diese Versuche wiesen indes einen übereinstimmenden Mangel auf, welcher darin bestand, dass mit dem Kupfer Asbestfasern auf der Kathode aufwuchsen, die schwer vollständig entfernt werden konnten, ohne dass Kupferteilchen mit weggenommen wurden. Deshalb schien es zweckmässig, statt der in Asbest aufgesogenen Lösung eine streichfähige Paste von fein zerriebenem Kupfersulfat mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol herzustellen und auf die Versuchskathode aufzutragen. Diese Anordnung versprach einen weiteren Nutzen noch darum, weil sie eine Verarmung des Elektrolyten bei längerer Stromdauer und damit ein Eintreten einer Konzentrationspolarisation ausschloss, was für die Verwendung im Erdcoulometer wesentlich war. Um den Sauerstoff in der Paste zu beseitigen, bezw. Cuproionen in ihr zu erzeugen, wurde eine Spur feinsten Kupferpulvers mit hineingerieben. Im übrigen wurde in früher beschriebener Weise gearbeitet. Es ergab sich für 1,65 Milliampère/qdm:

Zunahme der Versuchskathode . 0,0145 g,
„ „ Vergleichskathode 0,0144 „
entsprechend 99,6 % der Theorie.

Ein zweiter Versuch mit gleicher Stromdichte, bei welchem zwei Apparate mit je einer Kathode hintereinander in den Stromkreis geschaltet waren, ergab:

Zunahme der Vergleichskathode 0,0543 g,
„ „ Versuchskathode 1 0,0499 „
„ „ „ 2 0,0490 „

Bei diesem zweiten, längere Zeit (etwa 15 Stunden) ausgedehnten Versuche trat ein

1) Die Theorie der Kupferfällung, wie sie von F. Foerster und seinen Schülern experimentell und theoretisch begründet ist, wird als bekannt vorausgesetzt. Man findet sie dargestellt z. B. in Foersters Werk über die Elektrochemie wässeriger Lösungen S. 256 (Leipzig 1905). (Bredigs Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, Bd. I.)

Uebelstand hervor, welcher bei der gewählten Anordnung nicht wohl vermieden werden konnte und das ungenaue Ergebnis bedingte. Zufolge des hohen osmotischen Druckes nämlich, welchen die Paste besass, saugte sie Wasser durch die Gipsplatten an, vermehrte ihr Volum und sprengte die Gipshülle. Dann trat lufthaltige Lösung durch die Risse zur Kathode und damit wurde das Ergebnis unbrauchbar. Auf diese Weise ging eine ganze Reihe von Versuchen verloren, welche mit einer Stromdichte von 0,5 Milliampère/qdm unternommen wurden und je über 14 Stunden ausgedehnt werden mussten, wenn ein zur Beurteilung der Genauigkeit des Verfahrens genügendes Kupfergewicht zur Abscheidung gebracht werden sollte. In allen Fällen sprangen hierbei die Gipsplatten, und die Gewichtszunahme der Coulometerplatten, von denen sich vielfach die Paste durch eingedrungene Lösung nach Versuchsschluss weggeschwemmt zeigte, ergab zu kleine Werte.

Die Versuche sprachen dafür, dass im Sinne der bekannten Foersterschen Ausführungen über diese Frage das Kupfercoulometer bei zureichendem Luftabschluss noch bei sehr kleinen Stromdichten genaue Werte liefern würde. Aber es war nicht zu verkennen, dass bei ausgedehnten Versuchen in der Erde mit den früher beschriebenen Rahmen ein entsprechender Luftausschluss nicht sicher ist, da die Erde stets lufthaltig ist. Dazu tritt die Ueberlegung, dass die Versuche in der Erde jedenfalls bei schwachen Stromdichten des kleineren Kupferäquivalentes wegen sehr lange hätten ausgedehnt werden müssen. Es wurden deshalb zwar mit Kupferplatten und der erwähnten Paste einige Versuche in den früher beschriebenen und abgebildeten Rahmen (Fig. 314) angestellt, indem die Rahmen in einer grossen, mit Erde gefüllten Kiste, deren noch später zu gedenken sein wird, eingegraben wurden. Im übrigen aber haben wir von der Verwendung der Kupferplatten für den coulometrischen Zweck abgesehen und lieber danach getrachtet, das Silbercoulometer unseren Bedürfnissen gemäss einzurichten.

Vorversuche, wie sie bezüglich der Kupferfällung ausgeführt wurden, erschienen hier entbehrlich. Es wurde vielmehr alsbald einer der beschriebenen Rahmen mit eingefügten Feinsilberblechen benutzt. Der Rahmen wurde in eine mit Erde gefüllte, lange und schmale Kiste eingesetzt, deren Querschnitt er vollständig ausfüllte, so dass der gesamte Strom gezwungen war, die Platten zu passieren. Auf die Silberplatten brachten wir bei den ersten Versuchen gebleichten Baumwollstoff, der mit 20prozentiger Silbernitratlösung getränkt war, und legten darauf ein Blatt Pergamentpapier. Dann ersetzten wir den Baumwollstoff durch Filtrierpapier, das mit derselben Silbernitratlösung getränkt war, um schliesslich in einer Paste von essigsaurem Silber mit destilliertem Wasser das geeignetste Material zu finden. Von den Versuchen mit Baumwolle mag lediglich erwähnt sein, dass bei einer Stromdichte von 1 Milliampère/qdm die theoretische Abnahme an den Anoden durch Wägung genau zu finden war. Hingegen wuchs das Silber an der Kathode kristallinisch in die Baumwolle ein und haftete auf dem Bleche sehr schlecht, so dass zur Bestimmung des kathodischen Niederschlages die Baumwolle verbrannt und dann das verbleibende Silber mit Salpetersäure aufgenommen und titrimetrisch bestimmt werden musste. Bei diesem umständlichen Verfahren wurde eine genügende Genauigkeit nicht erzielt. Auch bei Ersatz der Baumwolle durch Lagen von aschearmem Filtrierpapier zeigte sich der gleiche Missstand des Einwachsens und schlechten Haftens. Indes war hier durch Einlegen der Platten in heisses Wasser die Hauptmenge des Papiers entfernbar, und die eingewachsenen Fasern konnten durch Abbrennen mit Alkohol auf der Platte selbst bis auf unwägbare Aschenreste entfernt werden. Folgende Resultate wurden mit Verwendung solcher Filtrierpapierlagen gewonnen. Ein im Stromkreis befindliches Kupfercoulometer diente wie früher als Vergleichsmaass:

Stromdichte: 0,001 Amp/qdm.

I.	Zunahme der Kupferkathode	0,0199 g,
	Aequivalent an Silber . .	0,0675 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,0706 „
	Abnahme der Silberanode .	0,0689 „
II.	Zunahme der Kupferkathode	0,0145 „
	Aequivalent an Silber . .	0,0492 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,0499 „
	Abnahme der Silberanode .	0,0496 „

Die groben Silberkristalle hafteten indessen immer schlecht an der Platte, so dass jede Unvorsichtigkeit Verluste brachte. Wesentlich günstiger erwies sich die Abscheidung bei einer Paste aus essigsaurem Silber und Wasser. Wir erhielten mit ihr bei 0,001 Amp/qdm Stromdichte:

I.	Zunahme der Kupferkathode	0,0166 g,
	Aequivalent an Silber . .	0,0563 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,0573 „
	Abnahme der Silberanode .	0,0567 „
II.	Zunahme der Kupferkathode	0,0101 „
	Aequivalent an Silber . .	0,0343 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,0349 „
	Abnahme der Silberanode .	0,0347 „
III.	Zunahme der Kupferkathode	0,0172 „
	Aequivalent an Silber . .	0,0584 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,0588 „
	Abnahme der Silberanode .	0,0580 „
IV.	Zunahme der Kupferkathode	0,0143 „
	Aequivalent an Silber . .	0,0485 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,0484 „
	Abnahme der Silberanode .	0,0485 „

Die Stromdurchgangszeiten bewegten sich zwischen 9 und 17 Stunden.

Das Silber wuchs in keinem Falle wie bei Benutzung von Silbernitrat in Filtrierpapier und Baumwolle grobkristallin auf, sondern haftete fest an der Kathode in Gestalt eines sammetartigen Ueberzuges, der von oben gesehen dunkel erschien, bei seitlichem Lichte aber die feinkristalline Struktur und den hellen Glanz des Silbers zeigte. Es war dabei gleichgültig, ob die Platten vorher mattiert waren oder eine polierte Oberfläche besassen. Bei der erheblich höheren Stromstärke von 40 Milliampère/qdm, mit der vier weitere Versuche gemacht wurden, erwies sich aber eine polierte Fläche als unvorteilhaft. Eine mattierte Fläche ist hingegen auf alle Fälle zu empfehlen. Man erhält sie leicht dadurch, dass man die Platten nach dem Reinigen von Fett u. s. w. kurze Zeit in starke Salpetersäure einlegt. Versuche mit der Stromdichte von 40 Milliampère/qdm ergaben die im folgenden mitgeteilten Werte an mattierten Kathoden:

I.	Zunahme der Kupferkathode	0,3773 g,
	Aequivalent an Silber . .	1,2804 „
	Zunahme der Silberkathode .	1,2653 „

Der anodische Wert wich erheblich ab, weil die Paste so fest haftete, dass sie durch blosses Einlegen in heisses Wasser nicht völlig entfernbar war und eine mechanische Behandlung bei der stark unterfressenen Platte eine Mitnahme von Silberpartikelchen herbeiführte. Später fand sich, dass ein Abspülen mit Ammoniak solche haftenden Pastenspuren ohne Gefahr zu entfernen erlaubt.

II.	Zunahme der Kupferkathode	0,1347 g,
	Aequivalent an Silber . .	0,4571 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,4507 „
	Abnahme der Silberanode .	0,4540 „
III.	Zunahme der Kupferkathode	0,1649 „
	Aequivalent an Silber . .	0,5596 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,5637 „
	Abnahme der Silberanode .	0,5598 „

Die Genauigkeit der Resultate ist, wie man sieht, wesentlich geringer als bei den viel kleineren Stromdichten, die allein für unsere praktischen Zwecke wichtig waren.

Schliesslich wurde zur Ergänzung der Beobachtungen noch ein Versuch mit der sehr kleinen Stromdichte von 0,076 Milliampère/qdm gemacht. Als Vergleichscoulometer wählten wir das übliche Silbervoltameter.

Wir erhielten bei 16stündigem Stromdurchgang:

Zunahme der Vergleichskathode	0,0049 g,
„ „ Versuchskathode .	0,0042 „

Ueber die Bereitung der Silberacetatpaste sei noch bemerkt, dass sie durch Fällen von heisser konzentrierter Silbernitratlösung mit ebensolcher Lösung von essigsaurem Natron erhalten und durch Auswaschen mit destilliertem Wasser nach dem Erkalten gereinigt wurde. Es ist nicht vorteilhaft, einen Ueberschuss von (gelöstem) Nitrat in der Paste zu lassen, weil dieses beim Gebrauch auf der Kathodenseite verzehrt wird, auf der Anodenseite aber nicht, so dass eine Konzentrationsdifferenz zu erwarten ist, die eine entsprechende Polarisation zur Folge hat. Es scheint aber auch nicht rätlich, einen Ueberschuss von Natriumacetat in der Paste zurückzulassen, weil dann nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der Silberionen sinkt und die Platte voraussichtlich polarisierbarer wird als in reiner Silberacetataufschwemmung.

Bei keiner der zahlreichen Anwendungen, die wir von den mit Acetat ausgerüsteten Silbercoulometern in der Erde gemacht haben, ist uns eine störende Verunreinigung durch in der Erde befindliche Stoffe begegnet. Das Pergamentpapierblatt, welches die Paste von der Erde trennt, färbt sich häufig dunkel. Ins Innere der Paste, oder gar bis an die Berührungsstelle der Paste mit der Platte reichende chemische Veränderungen sind aber niemals aufgetreten.

Für die erdampèremetrischen Messungen mit isolierender Einlage zwischen den Platten haben wir hingegen das Silbercoulometer nie benutzt. Der Vorteil des grösseren Silbergewichtes und die Sicherheit quantitativer Abscheidung kommt für diesen Fall nicht in Betracht. Deshalb hat hier das Kupfercoulometer, welches billiger und, wie die späteren Messungen lehren, in ähnlichem Umfange unpolarisierbar ist, den Vorzug. Die Kupfersulfatpaste wurde für diese Zwecke ohne Kupferpulver und Alkohol lediglich aus feinst zerriebenem Kupfersulfat und 20prozentiger Schwefelsäure angefertigt. Einige Schwierigkeit verursachte noch anfänglich die Auswahl eines passenden Galvanometers. Hier konnten wegen der Verwendbarkeit bei Strassenmessungen nur Zeigerinstrumente in Betracht kommen. Diese müssen aus Gründen, die im folgenden deutlicher hervortreten werden, einen sehr kleinen Widerstand haben. Als besonders geeignet erschien ein auf Veranlassung von H. Hausrath[1]) von Hartmann und Braun gebautes Drehspulengalvanometer, das bei 13 Ohm Widerstand eine Stromempfindlichkeit von $8,9 \cdot 10^{-7}$ Amp. für einen Skalenteil besass. Durch einen Nebenschluss von 0,5 oder 1 Ohm liess sich der Widerstand dieses Instrumentes auf einen sehr kleinen Betrag bringen, während es zugleich noch ganz die erforderliche Empfindlichkeit besass. Dass es bei diesen kleinen Nebenschlüssen träge im Ausschlag war und die rapiden

1) Samml. elektrotechn. Vortr., Band VII, 1905; Heft 11, 24.

Schwankungen, die der Strassenbahnbetrieb in der Stärke der vagabundierenden Ströme bedingt, nur beschränkt mitmachte, war eher von Vorteil als von Nachteil. Dass sein Nullpunkt in der Mitte liegt, war bei dem gelegentlich durch den Bahnbetrieb bedingten Wechsel des Stromsinnes der vagabundierenden Ströme angenehm. Später überzeugten wir uns, dass ein Instrument von etwas geringerer Stromempfindlichkeit noch vollkommen genügte.

§ 4. Ueber die Unpolarisierbarkeit der Kupfer- und Silberplatten.

Es blieb nun die Frage zu beantworten, inwieweit ein in einem Erdquerschnitt von 1 qdm fliessender Strom auch durch die in seinen Weg gebrachten Rahmen fliessen würde.

Nennen wir die durch den Rahmen gehende Stromstärke J_2, so gilt für die Spannungsdifferenz in den dem Rahmen anliegenden Schichten

$$E = J_2 w_2 + \varepsilon,$$

wo w_2 der Rahmenwiderstand und ε die Polarisation der Rahmenplatten ist. Für den ursprünglichen Strom an derselben Erdstelle vor Einsetzen des Rahmens gilt hingegen

$$E' = J' w'.$$

Ist ε Null und w_2 gleich w', so wird auch J_2 gleich J' und E gleich E' sein. Diesem Sachverhalt muss man möglichst nahe kommen. Deshalb muss in erster Linie ε, die Polarisation, klein sein.

Die Versuche wurden demgemäss zunächst auf die Bestimmung der Polarisierbarkeit der mit Paste bedeckten Platten gerichtet. Es schien zweckmässig, die Bestimmung derselben zunächst ausserhalb der Rahmen in der Art vorzunehmen, dass zwei mit Paste bedeckte Platten der auch sonst verwendeten Grösse (11 × 11 cm) mit den gepasteten Seiten aufeinander gelegt und die Polarisierbarkeit der so entstandenen Zelle

Metall — Paste — Metall

geprüft wurde. Zu dem Ende wurde durch die beiden Metallbleche ein variabler Strom gesandt, und ihre Spannungsdifferenz bei Stromfluss und nach Stromunterbrechung nach der Kompensationsmethode gemessen. Die Anordnung liess Fehler von $\pm$ 0,3 Millivolt zu. Die gemessene Spannungsdifferenz setzt sich additiv aus dem Produkt der durchgehenden Stromstärke und dem Pastenwiderstand einerseits und aus der Polarisation anderseits zusammen. Die Zahlen sind im folgenden tabellarisch für 4 Anordnungen gegeben. Bei a und b bestand das System aus zwei Kupferplatten zwischen denen Kupfervitriolpaste sich befand. Aber diese Paste war bei a mit 20prozentiger, bei b mit zweiprozentiger Schwefelsäure angemacht, c bezieht sich auf Silber — Silberacetat — Silber, d auf das gleiche System, nachdem vor der Beobachtungsreihe ein Strom von 0,5 Amp. mehrere Minuten erst im einen, dann im anderen Sinne durchgeschickt und so eine frische Oberfläche des Silbers geschaffen worden war. In allen Fällen ist eine bald im einen, bald im anderen Sinne wirksame kleine Potentialdifferenz der Platten im stromlosen Zustand merkbar, welche mit sich bringt, dass bei der Verwendung der Rahmen im stromlosen Erdreich dennoch Ausschläge, bezw. Abscheidung und Auflösung von Metall in sehr kleinem Betrage auftreten. Von diesen Grössen, welche weiterhin als Rahmenfehler bezeichnet werden, wird später gehandelt.

Die in der Tabelle mitgeteilten Daten sind durch den Ohmschen Widerstand der Anordnung nicht merklich beeinflusst. Denn das verwendete System besass in allen Fällen, wie mit Wheatstonescher Brücke und Telephon festgestellt wurde, unter 1 Ohm Widerstand; das Produkt aus Widerstand und Stromstärke lag also bei 1 Milliampère noch unter 1 Millivolt.

Stromstärke und Stromrichtung (Amp. × 10⁻⁴)	Spannungsdifferenz der Platten in Millivolt				
	a	b	c		d
			α	β	
+ 1	< 1	+ 2,60	− 5,88	− 4,9	0
0		+ 1,95	− 6,86	− 5,9	− 1,0
− 1	< 1	+ 1,30	− 9,81	− 6,9	− 1,0
0		+ 1,95	− 8,82	− 4,9	− 1,0
− 2	− 1,3	+ 0,65	− 11,8	− 8,8	− 2,0
0	0,0	+ 1,95	− 9,8	− 5,8	− 1,0
+ 2	+ 2,6	+ 3,25	+ 4,6	− 2,9	+ 1,0
0	+ 1,3	+ 1,95	− 6,9	− 5,9	− 1,0
+ 3	+ 1,3	+ 5,20	—	—	—
0	− 0,6	+ 3,25	—	—	—
− 3	− 2,6	+ 1,30	—	—	—
0	− 0,6	+ 3,25	—	—	—
− 4	− 1,3	+ 0,65	0,0	− 2,0	− 4,9
0	+ 1,3	+ 3,25	+ 5,9	+ 4,9	− 3,9
+ 4	+ 3,9	+ 7,15	+ 11,8	+ 11,8	− 2,0
0	+ 1,3	+ 4,55	+ 7,8	+ 5,9	− 1,0
+ 5	+ 2,6	+ 11,05	+ 13,7	+ 11,8	− 2,0
0	− 0,6	+ 4,55	+ 7,8	+ 5,9	− 2,9
− 5	− 3,9	− 1,95	− 2,0	− 2,0	− 3,9
0	− 0,6	+ 4,55	+ 5,9	+ 3,9	− 2,9
− 7	− 5,2	− 4,55	− 3,9	− 9,8	− 4,9
0	− 0,6	+ 4,55	+ 3,9	+ 2,0	− 2,0
+ 7	+ 3,9	+ 13,65	+ 13,7	+ 13,7	− 1,0
0	+ 0,6	+ 4,55	+ 5,9	+ 5,9	− 2,0
+ 10	+ 8,5	+ 17,55	+ 17,6	+ 17,6	—
0	− 1,3	+ 4,55	+ 7,8	+ 5,9	—
− 10	− 9,1	− 8,45	− 3,9	− 9,8	—
0	− 1,3	+ 4,55	+ 5,9	+ 2,0	—
− 20	− 14,3	− 14,95	− 11,8	− 18,6	− 1,0
0	− 1,3	+ 4,55	+ 3,9	+ 3,9	+ 1,0
+ 20	+ 11,7	+ 21,45	+ 21,6	+ 19,6	+ 2,9
0	− 1,3	+ 4,55	+ 5,9	+ 5,9	− 2,9
+ 40	—	—	—	—	+ 4,9
0	—	—	—	—	− 1,0
− 40	—	—	—	—	− 6,9
0	—	—	—	—	− 1,0

Die Polarisierbarkeit ist bei a geringer als bei b. Die 20prozentige Schwefelsäure ist also vorteilhafter als die zweiprozentige für die Herstellung der Kupfersulfatpaste. Der mit Erde vollgestrichene Rahmen enthält eine Erdschicht von 1 qdm Querschnitt und rund 35 mm Dicke, deren Widerstand zu etwa 300 Ohm angenommen werden kann. Zur Begründung verweisen wir auf die im Fortgang dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse der Widerstandsbestimmungen und auf Zahlen, welche eine Reihe von Fachgenossen die Güte hatten, festzustellen, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen. Die Werte sind sämtlich als spezifische Widerstände pro Kubikmeter Würfel zu verstehen.

Herr Professor Abegg fand an Erdproben von Aufgrabungen in verschiedenen Teilen von Breslau Widerstände zwischen 125 und 278 Ohm. Der Boden war von sandiger Beschaffenheit. Herr Professor Foerster fand in Dresden an drei weit auseinander gelegenen linkselbischen Punkten für Lehmboden aus $^1/_2$ m Tiefe 55 bis 63 Ohm; eine vierte Probe aus rechtselbischem Gebiet, wo der Boden sandig ist, ergab 244 Ohm. Herr Professor Lorenz fand im fetten Lehmboden von Zürich 84 Ohm, in einer Sandgrube bei Oerlikon 800 und mehr Ohm[1]). Herr Professor Luther ermittelte in Leipzig Werte von 70 bis 250 Ohm. Alle Werte beziehen sich auf den Kubikmeter-Würfel und sind im Frühjahr bei Bodentemperaturen von etwa 5° C. gefunden. In Karlsruhe ergaben sich bei einer grossen Anzahl von Messungen Werte zwischen 100 und 1000 Ohm, die niedrigen Werte fanden sich im lehmigen, die hohen im sandigen Erdreich. Die meisten Werte lagen zwischen 200 und 300 Ohm.

Nehmen wir, wie zuvor gesagt, den Widerstand der in die Rahmenöffnung gestrichenen Erde zu 300 Ohm an, so wird der Durchgang von 1 Milliampère 300 Millivolt Spannungsgefälle bedingen, während die Polarisation bei der mit 20prozentiger Schwefelsäure angemachten Kupfersulfatpaste für den gleichen Strom rund 9 Millivolt, also 3% beträgt. Die damit bedingte, scheinbare Widerstandserhöhung wird kompensiert durch den Umstand, dass der Strom beim Durchgang durch den Rahmen in den Pasten und Platten einen sehr viel besseren Leiter findet, als ihn eine Erdschicht von gleicher Dicke abgeben würde. Die Polarisierbarkeit der Silberplatten ist, wie der Versuch d lehrt, noch kleiner, wenn das Silber mit frischer Oberfläche verwendet wurde. Bei praktischen Versuchen lässt sich aber die Erneuerung der Oberfläche vor dem Versuch unmöglich herbeiführen, so dass die Ergebnisse des Doppelversuches cα und cβ maassgeblich sind. Diese zeigen eine gewisse Unsicherheit der Potentialdifferenz im stromlosen Zustande, auf welche indessen wenig Gewicht fällt, da der durch sie bedingte Rahmenfehler bei coulometrischen Dauermessungen, wie später gezeigt wird, sehr gering ist. Vergleicht man die unter Strom gemessenen Werte jeweils mit den zugehörigen Daten für den stromlosen Zustand, so ergibt sich für die Polarisation der Silberplatten folgende Tabelle, welche erkennen lässt, dass die Polarisierbarkeit etwa ebenso klein wie bei den Kupferplatten ist.

Stromstärke in Milliampère	Polarisation beider Platten in Millivolt
0,1	1,0
0,2	2,5
0,4	6,0
0,5	7,0
0,7	9,0
1,0	11,0
2,0	16,0

§ 5. Erdstrommessungen in Kisten.

Von wesentlicher Bedeutung war die Frage nach dem Betrag der zufälligen Fehler, die man hervorruft, indem man beim Vollstreichen der Rahmen mit Erde und beim Eingraben nicht den ursprünglichen Zustand des Erdreichs herstellt. Es erschien uns wenig aussichtsvoll, nach Vorrichtungen zu suchen, welche unabhängig von der Uebung des Beobachters eine Sicherheit gegen solche Fehler gewährten. Wir haben uns vielmehr bemüht, die Grösse dieser Fehler festzustellen und uns dabei überzeugt, dass eine ganz geringe Uebung ausreicht, um sie praktisch zum Verschwinden zu bringen. Wir bedienten uns verschiedener Kisten, die mit Erde gefüllt waren und als Stromweg dienten. An zwei gegenüberliegenden Kistenwänden waren Eisenbleche eingesetzt, welche diese Wände völlig bedeckten. Es wurde dadurch bewirkt, dass ein gleichförmiger Strom von der einen zur anderen Seite der Kiste floss, wenn eine äussere Stromquelle eingeschaltet wurde. Die Erde in der Kiste war sehr sorgfältig homogen gemischt, lagenweise eingebracht und festgestampft worden. Es wurde zunächst eine Kiste von 47,8 cm Breite, 45 cm Tiefe, 100 cm Länge benutzt und ein Kupferrahmen, der mit Paste versehen und mit derselben Erde ausgestrichen war, so eingegraben, dass die Stromlinien seine Platten senkrecht trafen. Die Stromstärke, welche durch die ganze Kiste floss, sollte nach den Verhältnissen der Querschnitte das 21,5-fache der vom Rahmen angegebenen sein. Die ersten Versuche, welche in dieser Weise angestellt wurden, ergaben erhebliche Differenzen zwischen dem vom Rahmen angezeigten und dem erwarteten Strome. Aber nach kurzer Zeit gewannen wir ein so sicheres Gefühl für den Druck, mit welchem die Erde in die Rahmenöffnung gestrichen und um den eingesetzten

1) Der Lehmboden enthielt 300 g Wasser im Liter.

Rahmen festgedrückt werden musste, dass die erwarteten Werte den beobachteten sehr nahe kamen. In der folgenden Tabelle sind die durch die Kiste gesandten Ströme als Gesamtstrom, sodann deren 21,5. Teil als berechneter Rahmenstrom und schliesslich der am Galvanometer gefundene Rahmenstrom angeführt. Alle Werte bezeichnen Milliampère.

Gesamtstrom	Ber. Rahmenstrom	Gef. Rahmenstrom
10	0,46	0,50
20	0,93	1,04

Das Erdreich in der Kiste wurde nun entfernt, neu eingefüllt, dabei schichtenweise festgestampft und der Rahmen wieder eingegraben. Jetzt fand sich:

10	0,46	0,47
20	0,93	0,96

Der Rahmen wurde wieder ausgegraben, die Pergamentblätter und die Erdfüllung des Rahmens erneut. Alsdann wurde der Rahmen frisch eingegraben:

10	0,46	0,49
20	0,93	1,00

Nun wurde der Rahmen näher der Stromeintrittsstelle eingegraben:

10	0,46	0,50
20	0,93	0,99

Hierauf wurde der Rahmen mehr in der Nähe der Stromaustrittsstelle eingegraben:

5	0,23	0,23
10	0,46	0,47
15	0,69	0,72
20	0,93	0,97

Wurde der Strom, der durch die Kiste ging, unterbrochen, so zeigte sich am Rahmen ein Restausschlag von 0,015 Milliampère.

Die Ursache für das Auftreten dieses Rahmenfehlers haben wir früher kennen gelernt. Jene 0,015 Milliampère flossen in derselben Richtung wie die zuvor gemessenen Ströme, waren also nicht durch Polarisation, sondern durch Zustandsverschiedenheit der Platten bedingt. Die Rahmenfehler sind nicht immer so gross, aber, da man nicht darauf rechnen kann, sie sicher unter 0,01 Milliampère zu bringen, so werden die Messungen von Strömen, die wesentlich kleiner als 0,05 Milliampère sind, relativ sehr ungenau. Denn bei einem Strom von 0,01 Milliampère z. B. kann man nicht sagen, ob lediglich ein Rahmenfehler vorliegt oder ob vielleicht ein Strom von 0,02 Milliampère vorhanden ist, der durch einen entgegengerichteten Rahmenfehler auf 0,01 Milliampère vermindert wird.

Die Weiterführung der zuletzt beschriebenen Versuche in derselben Art ergab:

Gesamtstrom	Ber. Rahmenstrom	Gef. Rahmenstrom	
20	0,93	0,91	
0	0,0	0,005	Rahmenfehler
20	0,93	0,91	
14	0,65	0,64	
10	0,46	0,46	
6	0,28	0,28	
0	0,0	0,006	Rahmenfehler
3	0,14	0,14	
1,3	0,06	0,06	
0	0,0	0,005	Rahmenfehler

Um nun über die Polarisierbarkeit weitere Kenntnis zu gewinnen, wurde eine neue Reihe von Messungen gemacht, bei welcher der Strom, der durch Kiste und Rahmen floss, zeitweilig kommutiert wurde. So wurde erhalten:

Gesamtstrom	Ber. Rahmenstrom	Gef. Rahmenstrom
Nach 3 Minuten während gleichstarken Stromfluss im Gegensinn:		
20	0,93	0,945
Der Ausschlag sinkt rasch auf		0,935
und bleibt dort konstant.		
Nach abermals 3 Minuten währendem gleichstarken Stromfluss im Gegensinn:		
20	0,93	0,948
Der Ausschlag sinkt rasch auf		0,938
und bleibt dort konstant.		
Gleiche Resultate wurden bei schwächerem Strome erhalten, wie folgende Zahlen lehren:		
7,5	0,35	0,350 (Erstwert) 0,342 (Endwert)

Schliesslich wurde nochmals der Rahmenfehler konstatiert, der sich zu 0,013 Milliampère fand.

Dass die Polarisierbarkeit, die sich im zeitlichen Abfall des Erstwertes zum Dauerwerte ausspricht, sehr klein ist, geht deutlich aus diesen Zahlen hervor; dass sie bei 0,35 Milliampère ebenso gross erscheint, wie bei 0,93 Milliampère, schreibt sich daher, dass bei 0,93 Milliampère das Drehspulengalvanometer mit 0,5 Ohm, bei 0,35 Milliampère aber mit 1 Ohm Nebenschluss benutzt wurde, und dass sich bei 0,5 Ohm die Nadel träger einstellt, so dass der Erstwert relativ später nach der Stromumkehr erreicht wird, als im anderen Falle.

Es erschien uns nicht ohne Interesse, nach diesen Ergebnissen den mit Paste bedeckten Kupferrahmen durch einen blanken zu ersetzen, um nach dem Ergebnis den Vorteil zu beurteilen, der durch die Paste gewonnen war. Es fand sich nun bei gleicher Arbeitsweise wie zuvor, dass der Erstwert nach dem Kommutieren des Stromes 2 bis 3 Minuten lang sank. Ausserdem waren alle Werte zu niedrig. Folgende Zahlen seien angeführt:

Gesamtstrom	Ber. Rahmenstrom	Gef. Rahmenstrom	
		Erstwert	Endwert
20	0,930	0,768	0,648
Wiederholung des Kommutierens gab:			
20	0,930	0,780	0,648
10	0,465	0,368	0,287

Diese Versuche wurden nunmehr in einer grossen Kiste wiederholt, die 1 qm Querschnitt bei 2,5 m Länge besass. An dem Schmalende waren Eisenbleche von 1 qm Fläche eingesetzt. Der Widerstand der Kiste betrug, nachdem die Erde sorgsam Lage für Lage festgedrückt war, 170 Ohm. Beim Eingraben von Rahmen in einer so grossen Kiste wird nur ein kleiner Teil der Erde umgewühlt und man gerät nicht leicht in Gefahr, die ganze Stromverteilung in der Kiste durch ungleichmässiges Festdrücken der Erde nach dem Eingraben unregelmässig zu gestalten. Bei der kleinen Kiste konnten wir je nach der Art, wie wir die Erde nach dem Eingraben der Rahmen wieder festdrückten, die Ströme um 20% aufwärts und abwärts ändern. In der grossen Kiste war diese Veränderlichkeit viel beschränkter und die richtige Art des Festdrückens durch wenige Vorversuche spielend zu erlernen. Der Rahmen wurde viermal an verschiedenen Stellen, stets senkrecht zur Längsrichtung der Kiste, welche zugleich die Stromrichtung war, eingegraben. Die Messung wurde so ausgeführt, dass der die Kiste durchfliessende Strom so lange reguliert wurde, bis der Rahmenstrom die Werte:

0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 1,0 } Milliampère

zeigte. Theoretisch hätte der Kistenstrom das Hundertfache des Rahmenstromes betragen sollen, da die Querschnitte sich verhielten wie 100 : 1. Wie nahe das erreicht war, zeigt folgende Zusammenstellung der erhaltenen Kistenströme in Milliampère:

Erste Stelle	Zweite Stelle		Dritte Stelle	Vierte Stelle	Theorie
	alsbald nach dem Eingraben	eine Stunde später	Der Rahmen war 16 Stunden eingegraben, ehe die Messung begann	Der an der dritten Stelle benutzte Rahmen nach Einstreichen neuer Erde, aber mit derselben Paste	
11,0	11,0	10,5	11,0	11,0	10,0
15,5	16,0	15,1	15,0	15,2	15,0
21,0	21,5	20,0	20,0	20,2	20,0
25,5	26,5	25,0	25,0	25,8	25,0
30,0	31,5	30,0	29,0	30,9	30,0
40,0	41,0	39,8	38,0	40,9	40,0
50,0	51,5	49,5	47,0	50,1	50,0
59,5	61,5	59,5	56,0	60,1	60,0
69,5	72,5	69,5	65,0	70,2	70,0
79,0	83,5	79,5	73,5	80,2	80,0
100,0	105,0	99,5	92,0	103,5	100,0

An der dritten Stelle wurde der Rahmenfehler zu 0,01 Milliampère bestimmt, an der vierten Stelle war er halb so gross.

Zum Vergleich wurde auch hier der Rahmen ohne Paste in ähnlicher Art benutzt. Das Ergebnis war:

Kistenstrom	99,5	79,5	69,5	59,5	30	20
Rahmenstrom	0,46	0,35	0,30	0,27	0,10	0,055

Wie man sieht, ist das Verhältnis vom Kistenstrom zum Rahmenstrom niemals 100, sondern weit grösser. Es fliesst also der Polarisation wegen zu wenig Strom durch den Rahmen. Da von hohen zu niedrigen Stromwerten übergegangen wurde, bewirkt das Nachhinken des Polarisationsausgleiches, dass das Verhältnis bei den kleinsten Strömen am stärksten von hundert abweicht. Zur weiteren Kontrolle wurden auch in der grossen Kiste die Erstwerte und die Endwerte des Rahmenstromes bei öfterem Wenden des Kistenstromes beobachtet. Es ergab sich bei dem Rahmen mit Paste:

Kistenstrom Milliampere	Rahmenstrom	
	Erstwert	Endwert
100	1,020	1,000
60	0,613	0,595
30	0,308	0,290
Bei dem Rahmen ohne Paste:		
100	0,555	0,455
60	0,350	0,265
30	0,175	0,140

Die in diesem Falle an dem Rahmen ohne Paste beobachteten Schwankungen wurden bei einer Wiederholung noch etwas grösser gefunden:

100	0,575	0,440
60	0,350	0,245

Der Unterschied zwischen gepastetem und blankem Rahmen macht sich auch in den Rahmenfehlern sehr geltend. Sie erreichen beim blanken Rahmen vorübergehend 0,05 Milliampère, wenn nämlich der Kistenstrom unterbrochen und die erste Einstellung des Galvanometers — bei 1 Ohm im Nebenschluss — beobachtet wird, bei welcher noch erhebliche Polarisation der Platten wirksam ist. Auch nach einigem Zuwarten waren die Rahmenfehler stets grösser als bei dem gepasteten Rahmen, bei dem sie in einer Reihe weiterer Beobachtungen zu 0,004 bis 0,006 Milliampère sich ergaben.

Betrachten wir die für den gepasteten Rahmen ermittelten Zahlen näher, so lehren die Beobachtungen an dem 16 Stunden eingegrabenen Rahmen, dass dieser danach zu hohe Werte zeigte. Offenbar dringt Schwefelsäure aus der Paste langsam durch die Pergamentpapierlage in das Erdreich heraus und vermindert den Rahmenwiderstand. Deshalb macht, wie die Messung zeigt,

danach der Rahmenstrom etwas mehr als 1 % des Kistenstromes aus. Aber die Abweichung ist nicht gross. Wir haben gelegentlich, um festzustellen, welche äusserste Abweichung denkbar ist, die Erde, mit der der Rahmen ausgestrichen wird, direkt mit 20 prozentiger Schwefelsäure angeteigt und dann den Rahmenstrom gleich dem doppelten des Wertes gefunden, den er normalerweise haben musste.

Anderseits haben wir den Widerstand des Rahmens erhöht, indem wir zwischen die Kupferplatten nicht nur das Galvanometer, sondern auch einen variablen Widerstand einfügten. Wir fanden folgende Werte:

Zusatzwiderstand	Gef. Milliampère i	i berechnet	Zusatzwiderstand	Gef. Milliampère i	i berechnet
0	0,723	0,742	100	0,548	0,554
10	0,705	0,718	200	0,441	0,442
20	0,679	0,695	300	0,366	0,368
30	0,658	0,673	500	0,274	0,275
40	0,640	0,653	700	0,232	0,220
50	0,625	0,634	1000	0,173	0,169
60	0,604	0,617	3000	0,066	0,066
70	0,592	0,600			

Die als berechnet angeführten Werte sind gewonnen, indem für die Beziehung des Zusatzwiderstandes W zur Stromstärke J die Gleichung

$$E = (W + x) J$$

angenommen wurde, in welcher E die als unveränderlich angenommene Spannung zwischen den Rahmenendflächen, und x der Widerstand des Rahmens abgesehen vom Zusatzwiderstande ist. Die Polarisation wurde also vernachlässigt. Nach der Methode der kleinsten Quadrate lassen sich die wahrscheinlichsten Werte von x und E auf Grund dieser Gleichung berechnen. Die Rechnung liefert:

$$x = 294{,}9 \text{ Ohm}; \quad E = 0{,}2188 \text{ Volt}.$$

Mit diesen Werten von x und E sind dann wieder rückwärts die Stromstärken berechnet, die in der Tabelle zugefügt sind. Die nahe Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte bestätigt die Geringfügigkeit der Polarisation, die hier vernachlässigt ist. Zugleich ist die Tabelle sehr belehrend hinsichtlich des Einflusses, den ein zu grosser Rahmenwiderstand üben wird, der in seiner Wirkung offenbar einem Zusatzwiderstand gleichkommt. Der Rahmenwiderstand von 294,9 Ohm fällt so gut wie ausschliesslich zu Lasten des Erdreiches, mit dem der Rahmen vollgestrichen ist. Da diese Erdschicht im ganzen 36 mm Dicke hat, so berechnet sich ihr spez. Widerstand aus dem abgeleiteten Werte von 294,9 Ohm zu 79,0 Ohm pro Kubikmeter-Würfel. Wir erwähnten zuvor, dass die Versuchskiste 170 Ohm Widerstand besass, womit im Hinblick auf ihre Maasse ein spezifischer Widerstand des Erdreichs von 68 Ohm pro Kubikmeter-Würfel folgt. Die zur Füllung der Kiste in beiden Fällen benutzte Erde war nicht dieselbe. Die Zahlen sind also nicht direkt vergleichbar. Wohl aber sind es die folgenden, mit etwas grösserer Stromstärke ausgeführten Messungen:

Zusatzwiderstand	Gef. Milliampère i	i berechnet	Zusatzwiderstand	Gef. Milliampère i	i berechnet
0	2,113	2,127	100	1,577	1,561
10	2,030	2,053	200	1,256	1,233
20	1,964	1,984	300	1,030	1,019
30	1,905	1,919	500	0,762	0,756
40	1,851	1,858	700	0,595	0,601
50	1,751	1,801	1000	0,464	0,460
60	1,744	1,747	3000	0,179	0,197
70	1,697	1,697			

Es wurde dieselbe Art der Berechnung angewendet, welche lieferte:

$$x = 275{,}9 \text{ Ohm}; \quad E = 0{,}5869 \text{ Volt}.$$

Er erschien wertvoll, das Ergebnis der voranstehenden Versuche, denen zufolge die zufälligen Fehler beim Vollstreichen und Eingraben praktisch verschwinden, wenn man durch einige Vorversuche in einer grossen Kiste sich die richtige Art des Streichens und Eingrabens angeeignet hat, durch einen unabhängigen Beobachter nachprüfen zu lassen.

Der Chemiker des Karlsruher Gaswerkes, Herr Dr. **Franz Richardt**, hatte die Güte, sich dieser Bemühungen zu unterziehen und gelangte zu demselben Ergebnis.

Es wurden im Anschluss an diese Versuche noch Bestimmungen ausgeführt, bei denen Silberrahmen, wie zuvor Kupferrahmen, in die grosse Erdkiste eingesetzt wurden. Der durch die Kiste gehende Strom wurde mit Hilfe eines grossen Kupfervoltameters ermittelt. Die Ergebnisse waren:

I.	Zunahme der Kupferkathode	3,5026 g,
	Hundertster Teil des Silberäquivalents	0,1188 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,1186 „
	Abnahme der Silberanode .	0,1192 „
II.	Zunahme der Kupferkathode	3,4165 „
	Hundertster Teil des Silberäquivalents	0,1161 „
	Zunahme der Silberkathode .	0,1159 „
	Abnahme der Silberanode .	0,1162 „

Es sei noch bemerkt, dass die Paste aus essigsaurem Silber, welche im Gegensatz zur Sulfatpaste nur mit Wasser statt Säure angemacht ist, zu jener Widerstandsverminderung des Rahmens, die S. 837 beschrieben ist, keinen Anlass geben kann. Zur Bestimmung der Rahmenfehler beim Silbercoulometer wurden weiterhin zwei Versuche gemacht, bei welchen Rahmen mit Silberplatten in die stromlose Kiste gesetzt und die Gewichtsänderung nach 24 Stunden bestimmt wurde. Dieselbe betrug 1/3 bis 1/2 mg.

An dieser Stelle seien schliesslich noch einige ältere Versuche mit Kupferrahmen angeführt, bei denen diese wie die Silbercoulometer benutzt wurden. Auch hier wurde das Quantum des Stromes in der Kiste mit einem Kupfercoulometer bestimmt, seine Stärke betrug gegen 300 Milliampère:

	Kupferniederschlag im Vergleichscoulometer in Gramm	Kupferrahmen Kathode + Gramm	Anode — Gramm
I.	25,94	0,27	0,31
II.	15,12	0,15	0,20
III.	19,00	0,18	0,20
IV.	20,32	0,203	0,205

§ 6. Beziehungen zwischen Coulometern, Tastelektroden und Widerstand der Erde.

Die Kupferrahmen stellen zwei aneinandergelegte unpolarisierbare Elektroden dar. Diese Eigenschaft gibt ihnen einen nahen Bezug zu den Tastelektroden von Haber und Goldschmidt. Man könnte mit Hilfe eines Kupferrahmens die Werte des Spannungsgefälles, der Stromstärke und des Widerstandes an einer Erdstelle im Prinzip auf einmal finden; wenn man nämlich ein Voltmeter von sehr hohem Widerstande statt des Drehspulengalvanometers von sehr kleinem Widerstande in den Rahmenstromkreis schaltet, so wird man die Spannung zwischen den Rahmenendflächen erhalten, und wenn man diese Spannung dividiert durch die mit dem anderen Instrument ermittelte Stromstärke, so hat man den Widerstand der in den Rahmen gestrichenen Erde und damit den spezifischen Widerstand des Erdreichs. Die Möglichkeit, so zu messen, ergibt sich ohne weiteres aus den S. 838 angeführten Beobachtungen. Statt des Voltmeters mit hohem Widerstande könnte auch eine Kompensationsschaltung verwendet werden, bei welcher überhaupt kein Stromfluss durch den Rahmen stattfindet. Diese Möglichkeit, mit einem Kupferrahmen allein Spannung, Stromstärke und Erdwiderstand zu messen, wird aber dadurch illusorisch, dass man die Richtung des Spannungsgefälles in der Erde schon kennen muss, ehe man den Rahmen richtig eingraben kann, damit die Stromlinien die Kupferplatten senkrecht treffen. Man muss also doch zuvor Tastelektroden benutzen, die auch bequemer in der praktischen Behandlung sind. Auf der anderen Seite ist die Ableitung des Erdwiderstandes aus zwei Messungen an einem Rahmen zwar bei konstantem Strom recht einfach, bei den starken Stromschwankungen, welche die vagabundierenden Ströme in der Erde zeigen, aber jedenfalls ungenauer als die direkte Bestimmung des Erdwiderstandes an einer ausgehobenen Probe. Dieselbe wird in eine mit Eisenelektroden an den Schmalwänden ausgerüstete längliche Kiste gegeben, deren Widerstandskapazität aus ihren Dimensionen folgt, und mit Wechselstrom und Telephon der Widerstand festgestellt. Schwarzbleche als Elektroden geben ein so ausgezeichnetes Minimum, dass die Beobachtung selbst auf geräuschvollen öffentlichen Strassen volle Genauigkeit hat. Bei dieser Feststellung des Erdwiderstandes ist es natürlich immer schwierig, genau den Zustand des Bodens zu reproduzieren. Am zweckmässigsten erscheint es, das Volumgewicht der Erde an einer ausgestochenen Probe von bestimmten Abmessungen festzustellen und dann in die Widerstandskiste so viel Erde hineinzubringen, bezw. zu pressen, dass das Volumgewicht dasselbe ist.

Das vornehmlich praktische Interesse haftet an der Stromdichte an der Austrittsstelle des Stromes aus den Rohren. Kennt man die Richtung, in welcher der vagabundierende Strom von den Rohren wegfliesst, die meist nahezu mit der kürzesten Verbindungslinie Rohr — Schiene zusammenfällt, so wird man den Rahmen möglichst dicht am Rohr so eingraben, dass der Stromfluss ihn senkrecht trifft. Je weiter man vom Rohr abbleibt, um so geringer fallen die gemessenen Werte aus, weil der Strom dort, wo Rohr und Schiene parallel laufen, in der Ebene senkrecht zu ihrer Längsrichtung, dort, wo sie sich kreuzen, aber in allen Vertikalebenen sich ausbreitet. Die Stromdichte ist deshalb in der Richtung des Spannungsgefälles im allgemeinen am Rohr ein Maximum und sinkt, wenn wir uns den Schienen nähern. Den erneuten Anstieg, der schliesslich bei immer stärkerer Annäherung an die Schienen zu gewärtigen ist, haben wir in der Praxis nie konstatieren können, da wir uns den Schienen mit dem Rahmen nirgends auf mehr als etwa 30 cm nähern konnten. Denn die Schienen ruhen in der Strassendecke, deren Beschaffenheit (Schotter, Asphalt, Pflaster) unmöglich macht, einen Rahmen in angemessener Art zu benutzen.

Ueber die Grösse der Stromdichteabnahme, oder, was dasselbe ist, über die Grösse der Ausbreitung der Stromlinien ist es nun leicht, sich mit Hilfe von Rahmen und Tastelektroden zu unterrichten. Misst man nämlich einmal das Gefälle in der Richtung, in der es am stärksten ist, mit zwei Tastelektroden, von denen die eine dicht am Rohr sitzt, die andere $^1/_2$ bis 1 m entfernt eingesetzt ist, anderseits die Stromdichte pro Quadratdecimeter mit dem an die Stelle der ersten Tastelektrode eingesetzten Rahmen, so erhält man als Produkt aus dieser Stromdichte und dem Widerstand einer Erdsäule von 1 qdm Querschnitt und von der Rahmendicke (4 cm) das Gefälle dicht am Rohr pro 4 cm Gefällsweg. Das Verhältnis beider Gefällswerte kennzeichnet die Ausbreitung.

Wie man sieht, greifen die verschiedenen möglichen Messungen mit Rahmen und Tastelektroden mit Widerstandsbestimmungen der Erdproben in der Art ineinander, dass man die Strombewegung, -Richtung und -Stärke in der Erde ebenso verfolgen kann, wie man die gleichen Grössen in metallisch leitenden Systemen zu verfolgen pflegt.

Lageplan der Bohrlöcher auf dem Gelände der techn. Hochschule.

Fig. 315.

§ 7. Messungen auf dem Gelände der Technischen Hochschule.

Zur Prüfung der praktischen Anwendbarkeit der Tastelektroden in Verbindung mit den Rahmen stellten wir zunächst eine Reihe von Versuchen auf dem Gelände der Technischen Hochschule an. Die örtlichen Verhältnisse werden durch den Plan verdeutlicht. Das Auftreten starker Erdschlüsse in den von der elektrischen Hochschulzentrale versorgten Instituten erweckte die Vermutung, dass vielleicht messbare vagabundierende Ströme im Boden nachweisbar sein möchten. Es ergab sich indessen lediglich ein geringer vagabundierender Strom, der in das unbebaute Gelände östlich der Hochschule von einer jenseits führenden Strassenbahn hinein gesandt wurde. In der Fig. 315 sind 20 Stellen angegeben, an denen Bohrungen angestellt und Tastelektroden eingesetzt wurden. Die Stelle 5 bezeichnet eine in Fig. 316 besonders dargestellte Grube, die übrigen 19 Punkte Bohrlöcher von $1^1/_2$ m Tiefe.

Es wurde zunächst ermittelt, dass auf dem freien Gelände östlich der Hochschule Spannungsdifferenzen zwischen den Bohrlöchern am

Tage während des Strassenbahnbetriebes vorhanden waren und mit Abstellung desselben bei Nacht verschwanden. Unter Tage zeigte sich folgendes ost-westliche Gefälle:

Der Wert der Tastelektrode in Loch 9 ist als Null angenommen:

Bohrloch	Spannung in Volt
9	0,0
10	+ 0,040
13	+ 0,070
14	+ 0,075
19	+ 0,112
20	+ 0,117

Das von der Verbindungslinie der Löcher 9 bis 20 südlich nach der Kaiserstrasse gerichtete Gefälle kennzeichnet sich durch folgende Werte (der Wert der Tastelektrode in Loch 9 ist wieder als Null angenommen):

15	+ 0,065
16	+ 0,010
17	+ 0,045
18	+ 0,020

Die positive Elektrizität fliesst also einerseits westlich gegen Loch 9, anderseits südlich gegen die Kaiserstrasse ab.

Für die beiden letzten Löcher auf dem Aussenplatze ergab sich (gegen Tastelektrode in 9 als Nullmarke):

11	+ 0,05
12	+ 0,03

Bei wiederholten Messungen wurden jeweils ein wenig abweichende Werte erhalten. Die allgemeine Verteilung aber war stets dieselbe, so dass die aus den mitgeteilten Zahlen hervorgehende Richtung des vagabundierenden Stromes sich immer bestätigte.

Es soll nicht versäumt werden, darauf aufmerksam zu machen, dass die Messung so kleiner Gefälle mit Hilfe der Tastelektroden immer gewisse Schwierigkeiten bietet. Sind die Tastelektroden selbst auf ein Millivolt isopotentiell, so bleibt doch denkbar, dass sie unter ungünstigen Umständen darum an Erdpunkten, zwischen denen kein Strom fliesst, um einige Millivolt differieren, weil Unterschiede der Bodenflüssigkeit und darum Kontaktpotentiale zwischen den Erdschichten im Boden bestehen. Dazu kommt dann bei Strömen, die von Strassenbahnen ausgehen, die noch empfindlichere Störung, dass die Ströme stets dem Betriebe folgend pulsieren, und zwar in unregelmässigen Perioden. Dieser Umstand bringt leicht mit sich, dass man bei langsam aufeinander folgenden Messungen die Potentialdifferenz zweier Löcher gegen ein drittes gleich und sie dann gegeneinander doch bis zu einigen hundertstel Volt verschieden findet. Am einfachsten überwindet man diese Schwierigkeit, wenn man eine grössere Anzahl Tastelektroden gleichzeitig in die verschiedenen Bohrlöcher einsetzt und sie alle mit einem Kommutator an der Messstelle verbindet, so dass man in rascher Folge die verschiedenen Spannungsdifferenzen messen kann. Mehrfaches Durchmessen der Reihe ergibt dann brauchbare Mittel.

Die Anordnung der Bohrlöcher westlich von Loch 9 zwischen den Hochschulinstituten ergab das einfache Resultat, dass das bei 9 endende Gasrohr und das bei 5 endende Wasserrohr die positive Elektrizität ansogen und abführten. Es spricht sich dies darin aus, dass die in der Grube 5 und dem Loche 6 gefundenen Werte am negativsten waren. Einigermaassen auffallend war, dass in 9 in der Nähe des Rohrendes noch relativ starke positive Werte sich zeigten. Doch fand dies bei genauerer Untersuchung eine einfache Erklärung dadurch, das der Rohrstumpf dort so gut wie eingemauert zwischen Backsteinen lag, die zum Schutze gerade dort verlaufender Kabel angebracht waren. Die mittleren Ergebnisse zahlreicher Messungen vereinigt die folgende Tabelle:

Fig. 316.

Wird der Wert der Tastelektrode im Loch 9 zu Null gesetzt, so zeigen die Tastelektroden in den Bohrlöchern:

9	0,0 Volt,
7	— 0,035 „
4	— 0,035 „
2	— 0,030 „
6	— 0,110 „
1	— 0,07 „
3	— 0,07 „
8	— 0,09 „
5	— 0,11 „

Wurde eine künstliche Erdung im elektrotechnischen Institut ausgeführt, welche einen Erdstrom in der Richtung von diesem Institut zum Kamin der Hochschulzentrale hinführen sollte, so traten nur sehr geringe Aenderungen der Werte auf, welche durch deren natürliche Schwankung fast ganz verdeckt wurden. Die einzelnen Spannungswerte änderten sich nämlich dabei kaum mehr als um $^1/_{100}$ Volt.

Der Versuch, mit Hilfe der Kupferrahmen Stromstärkemessungen auszuführen, liess sich nur in der Grube 6 dicht an dem Wasserleitungsrohr mit einigem Erfolge ausführen. Dort konnten Kupferrahmen rechts und links dicht am Rohr eingesetzt werden. Sie zeigten an verschiedenen Tagen

0,03 bis 0,05 Milliampère,

und zwar bei Herbeiführung eines Erdstromes seitens des elektrotechnischen Institutes einen etwas kleineren Betrag als ohne diesen, während nach der Stromrichtung das Gegenteil eigentlich zu vermuten gewesen wäre. Auch hier also machte sich die Erdung im elektrotechnischen Institute nicht bemerkbar.

Innerhalb der Grube 5 (Fig. 316) liess sich ein kleines Vertikalgefälle nachweisen, wie aus folgenden, mit Hilfe von Tastelektroden ausgeführten Beobachtungen hervorgeht:

1 gegen 3 . . . . + 0,085 Volt,
1 „ 4 . . . . + 0,04 „
2 „ 3 . . . . + 0,05 „

Schliesslich wurden noch Widerstandsmessungen ausgeführt, indem das Erdreich aus jeder einzelnen Grube in die Messkiste gebracht und untersucht wurde. Der Boden des Messgeländes war durch ehemalige Bautätigkeit in seiner natürlichen Beschaffenheit ziemlich weitgehend gestört worden. Die ermittelten Zahlen sind also ein Anhalt dafür, wie grosse Unterschiede durch solche zufälligen Eingriffe zu stande kommen. Es wurde im Mittel ein Widerstand von 300 Ohm pro Kubikmeter-Würfel gefunden. Im einzelnen ergaben sich folgende Werte:

Loch	Widerstand pro Kubikcentimeter-Würfel in Ohm	Temperatur in Grad C.
1	164	+ 2
2	255	+ 2
3	985	+ 4
4	146	+ 4
5	310	+ 2
6	201	+ 3
7	456	+ 2
8	493	+ 2
9	292	+ 3
10	328	+ 1
12	420	+ 0,5
13	219	+ 1,0
14	365	+ 2
15	310	+ 2
16	328	+ 2
17	365	+ 2
18	420	+ 2
19	310	+ 2
20	420	+ 2

Das Gesamtergebnis der Ermittlungen geht über den Nachweis eines vagabundierenden Stromes, der von Osten her in das Gelände der Technischen Hochschule eintritt und durch das Gas- und Wasserrohr zwischen dem elektrotechnischen und dem chemisch-technischen Institut aufgenommen wird, nicht hinaus. Der vagabundierende Strom ist zu schwach, als dass sich genauere Ermittelungen mit unseren Hilfsmitteln hätten durchführen lassen.

§ 8. Strassenmessungen in Karlsruhe.

Wir gingen nun dazu über, die Verhältnisse der vagabundierenden Ströme in den Strassen der Stadt zu untersuchen. Zu dem Ende bestimmten wir zunächst mit einem Voltmeter von hohem Widerstande im ganzen städtischen Strassenbahnnetz die Spannungsdifferenzen zwischen Rohren und Schienen. Die Hydranten gaben die Verbindungsstellen der Rohre mit dem Voltmeter ab. Alle Kontaktstellen wurden sorgfältig blank gefeilt Die Fig. 317 gibt ein Bild der Strassenbahnlinien und der mittleren Spannungen zwischen Schienen und Hydranten. Man erkennt, dass im Hauptteil der Stadt die Rohre negativ gegen die Schienen sind, so dass Angriffe in diesem Gebiete nicht zu erwarten sind. Zwar ist schliesslich denkbar, dass auch in einem solchen Gebiete positiver Strom aus dem Rohre austritt, falls nämlich irgendwo in der Nähe eine metallische Ableitung vorhanden sein sollte, die nicht nur gegen die Schiene, sondern auch gegen das Rohr negativ wäre. Bei der Untersuchung zweier Punkte in dem Stadtgebiete, in welchem das Rohr negativ gegen die Schiene war, haben wir indes für eine solche Vermutung keinen Anhalt gefunden. Sie ist überdies, allgemein betrachtet, äusserst unwahrscheinlich, wenngleich nicht geleugnet werden soll, dass gelegentlich auch einmal ein solcher Fall vorkommen mag, der indessen nach unseren Erfahrungen nur eine vereinzelte Merkwürdigkeit bilden könnte. Das positive und negative Rohrgebiet sind auf dem Stadtplan durch eine strichpunktierte Linie geschieden. Erhebliche positive Spannungen des Rohres gegen die Schiene treten nur auf der Durlacher Allee und der Tullastrasse auf. Auf der Aussenstrecke nach Durlach östlich der Tullastrasse liegen keine Rohrleitungen mehr im Boden. Der Anschluss der Zentrale an die Schienen ist an der Ecke der Tullastrasse und Durlacher Allee bewirkt. Ein Widerstand ist in diese Verbindung nicht eingeschaltet. Deshalb ist ein Rückleitungskabel, welches am Marktplatz an die Schienen angeschlossen ist, von relativ geringer Wirkung. In der Fig. 317 sind noch die fünf Speisepunkte an der Tullastrasse, am Bahnhof, am Mühlburger Tor und auf den Aussenstrecken nach Beiertheim und dem Kühlen Krug eingetragen. Ferner sind die fünf Stellen durch schwarze Kreise gekennzeichnet, an denen wir nähere Untersuchungen nach den zuvor beschriebenen Methoden vorgenommen haben.

Der Betrieb der Strassenbahn in der Stadt geschieht im Winter während rund 17, im Sommer während rund 18 Stunden. Während der ersten und letzten Betriebsstunden ist die Stromabgabe der Zentrale relativ klein. Eine Durchsicht der Diagramme für die während der

einzelnen Tagesstunden von der Zentrale abgegebene elektrische Energie lehrte, dass die Tagesleistung der Zentrale im Winter das 15- und im Sommer das 16fache der Leistung während einer mittleren Tagesstunde ist. Um aus den mit dem Erdcoulometer gefundenen Werten solche für das Erdampèremeter oder umgekehrt zu berechnen, sind deshalb die erdampèremetrisch in einer mittleren Tagesstunde gefundenen Ströme in der Zeit des Winterdienstes während 15, und in der Zeit des Sommerdienstes während 16 Stunden fliessend zu denken. Ein Milliampère fällt danach im Sommer 64 mg *Ag*, und im Winter 60 mg *Ag*.

Wir erörtern die Ergebnisse, indem wir die Punkte, mit dem westlichen beginnend, einzeln besprechen. Die ausführlichste Studie ist dem fünften und letzten Punkte in der Tullastrasse gewidmet worden, welche so verkehrsarm ist, dass dort eine längere Reihe von Tagen eingehende Versuche vorgenommen werden konnten.

Zur leichteren Uebersicht der Tastelektrodenmessungen sei die von Haber und Goldschmidt mitgeteilte Beobachtung in Erinnerung gebracht, nach der Eisen im Erdreich gegen die Tastelektrode bei Abwesenheit vagabundierender Ströme im allgemeinen die Potentialdifferenz $+$ **0,45** Volt zeigt.

Messpunkt I.

Der Messpunkt I befindet sich am Mühlburger Tor. An dieser Stelle hat die Strasse eine feste Decke; Stücksteine, darüber Schotter und darüber Asphaltpflaster. Die Schienen laufen in weitem Kreise um ein in der Mitte des Platzes befindliches, mit Anlagen umgebenes Denkmal herum. An der Untersuchungsstelle liefen sie ziemlich genau parallel mit einem Wasserrohr, das 2 m tief im Boden lag. Von dem Wasserrohr zweigt ein Hydrant ab, der ausgewechselt werden sollte. Wir

Fig. 317.

benutzten einige Abend- und Nachtstunden unmittelbar vor der Auswechslung zu den Messungen, wobei für die Bestimmung der Stromstärke nur die Erdampèremeter benutzt werden konnten, während die Zeit für die Benutzung der Erdcoulometer nicht reichte, weil die Grube aus Verkehrsrücksichten noch in derselben Nacht zugeschüttet werden musste. Wir fanden bei Tage folgende, durch den Schnitt Fig. 318 verdeutlichte Mittelwerte[1]):

A) Tagesmessungen.

Rohr gegen Schiene
— 1,5 Volt.

Rohr gegen Tastelektrode im Punkte:
1. im Mittel + **0.15** Volt,
2. „ „ + **0,09** „

Vertikalgefälle der Spannung im Boden:
Tastelektrode in 2. gegen Tastelektrode in 3.
— **0,18** bis — **0,28** Volt.

Fig. 318.

Fig. 319.

Strommessungen dicht über dem Rohr mit Hilfe des Erdampèremeters:
0,02 bis **0,10** Milliampère.

Richtung des positiven Stromes:
Von der Schiene zum Rohr.

B) Nachtmessungen.

Rohr gegen Schiene
Um 12 Uhr . . . + **0,03** Volt,
„ 12 „ 50 Min. . + **0,03** „

Rohr gegen Tastelektrode in
2. + **0,41** Volt,
6. + **0,47** „

1) Die Vertikalebene, welche in ihrer Lage durch die eine Schiene definiert ist, fällt zusammen mit der einen Erdwand der Grube, in welche die Tastelektroden hineingedrückt wurden. Das Wasserrohr wird von dieser Ebene nicht geschnitten, sondern liegt hinter ihr. Es ist nur aus Deutlichkeitsgründen in der Figur so gezeichnet, als würde es durch diese Ebene geschnitten.

Vertikalgefälle:

Tastelektrode in 5. gegen Tastelektrode in
4. + **0,075** Volt,
6. + **0,01** Volt.

Der Nachtwert der Spannung des Rohrs gegen die dicht darüber bei 2. eingesetzte Tastelektrode entspricht mit guter Annäherung dem früher erwähnten Normalwert von + 0,45 Volt. Der Tageswert zeigt in charakteristischer Weise die kathodische Polarisation (Wasserstoffpolarisation) des Rohres, welche, wiederum ganz im Einklang mit der Erwartung, auf der den Schienen zugekehrten Seite stärker als auf der den Schienen abgewendeten Seite ist. Das Spannungsgefälle in der Erdwand zwischen den $1^1/_2$ m entfernten Punkten 3. und 2. beträgt im Mittel am Tage 0,24 Volt. Die Stromstärke dicht am Rohr, die gleich dem Spannungsgefälle und der Polarisation mit dem Verkehre ausserordentlich lebhaft pulsiert, hat einen Mittelwert von 0,06 Milliamp/qdm. Die Gesamtspannung von $1^1/_2$ Volt verteilt sich folgendermaassen:

A) Polarisation der Schiene, nebst Ausbreitungswiderstand an ihr und Widerstand der Strassendecke	**0,94** Volt
B) Spannungsgefälle von 50 cm Tiefe bis zum Rohr . . .	**0,24** „
C) Polarisation des Rohrs . . .	**0,32** „
	1,50 Volt

Das kleine zur Nachtzeit noch bestehende Gefälle in der Erdwand liess sich in der kurzen verfügbaren Zeit nicht näher verfolgen. Für die Tatsache des Stromverlaufs von der Schiene zum Rohr und die damit verbundene Schutzpolarisation des Rohres ist es ohne Belang.

Messpunkt II.

Der Messpunkt II befindet sich an der Karlstrasse. Das Pflaster besteht dort aus Granit. Seine Fugen sind nicht mit Asphalt vergossen. Wenige Meter entfernt ist ein Droschkenhalteplatz, so dass die tierischen Defäkationen ins Erdreich gelangen können. Rohr und Schiene laufen parallel die Strasse entlang. Ihr Vertikalabstand beträgt 2 m, ihr Horizontalabstand wenige Centimeter. Es wurde eine Grube ausgehoben, deren Verhältnisse aus der Fig. 319, ersichtlich sind. Das aus der Grube ausgehobene Material war Sand von dem hohen spezifischen Widerstand von 492 Ohm/cbm. Nach Osten grenzte an die Grubenwand gewachsener Boden von dem kleineren spezifischen Widerstand von 307 Ohm/cbm. Der westlich gelegene Droschkenhalteplatz hatte offenbar, wie aus der Widerstandsmessung hervorging, keine leitenden Salzfäden in die Nähe des Rohres entsandt.

Die Beobachtungen ergaben folgende Mittelwerte:

A) Tagmessung:

Rohr gegen Schiene:
— **1,0** Volt.

Rohr gegen Tastelektrode in
1. + **0,38** Volt.

Tastelektrode in 1. gegen Tastelektrode in
2. — **0,2** Volt,
3. — **0,36** „
4. — **0,5** „

Strommessungen mit Erdampèremetern:
Rahmenlage I: **0,01** Milliampère
„ II: **0,03** „

Strommessungen mit Erdcoulometern:

Gewichts-veränderung	Rahmenlage I	Lage II	
der Kathode . .	+ 0,0005 g	+ 0,0012 g	*Ag*,
„ Anode . .	— 0,0010 „	— 0,0005 „	„

B) Nachtmessung:

Rohr gegen Schiene:
Null.

Rohr gegen Tastelektrode in
1. + **0,48** Volt.

Derselbe Wert ergab sich, wenn die Tastelektrode 50 cm östlich oder westlich eingesetzt wurde.

Tastelektrode in 2. gegen Tastelektrode in 4:
Null.

Der stromlose Nachtzustand ist gekennzeichnet durch das Fehlen jedes Spannungsgefälles im Erdreich und durch die dem Normalwert der Spannungsdifferenz Rohr — Tastelektrode sehr nahekommende Zahl von 0,48 Volt. Bei Tage fliesst, wie die Gefällsmessungen in sehr deutlicher Weise lehren, positiver Strom von der Schiene zum Rohr. Die Stromdichtigkeit am Rohre ist ungemein gering, erheblich kleiner als am Messpunkte I. Immerhin reicht sie noch aus, um eine Wasserstoffpolarisation von $^1/_{10}$ Volt hervorzubringen. Die Stromdichten am Rohr gehen nur wenig über die Fehlergrenzen der Apparate hinaus. Die Angaben des Erdcoulometers stimmen aber doch mit denen des Erdampèremeters befriedigend überein. Beide zeigen denselben Stromsinn von der Schiene zum Rohr. Da die Messungen während der Winterbetriebsperiode gemacht wurden, so gewinnen wir nach den früheren Angaben die Stromstärke in Hundertstel Milliampères aus den Gewichtsveränderungen des Erdcoulometers in Milligramm durch Multiplikation der letzteren mit 1,66. Dies liefert für beide Rahmenlagen 0,01 bis 0,02 Milliampère.

Die beiden Rahmenlagen waren gewählt aus Rücksicht auf die Wahrscheinlichkeit, dass der Strom durch das besser leitende Erdreich ostwärts ausbog. Zur Vermeidung von Missverständnissen sei bemerkt, dass die beiden Rahmenlagen nur der Richtung nach in der Schnittzeichnung der Grube angegeben sind. Die Rahmen selbst waren in der Südwand der Grube eingegraben und wurden durch den in der Zeichnung dargestellten Schnitt natürlich nicht getroffen. Die Verteilung der Spannung Schiene-Rohr ist an dieser Messstelle die folgende:

A) Polarisation der Schiene nebst Ausbreitungswiderstand an ihr und Widerstand der Strassendecke	**0,40** Volt,
B) Spannungsgefälle von 50 cm Tiefe bis zum Rohr . . .	**0,50** „
C) Polarisation des Rohrs . . .	**0,10** „
	1,00 Volt.

In diesen Zahlen kommt zum Ausdruck, dass der Widerstand der Strassendecke kleiner und der des Erdreichs grösser ist als am Messpunkt I.

Messpunkt III.

Der Messpunkt III befindet sich an der Kreuzungsstelle der Melanchthonstrasse. Dort

Fig. 320.

kreuzt ein Wasserrohr die Schienen in 1,6 m Tiefe.

Die Durlacher Allee wie die Melanchthonstrasse sind gestückt und darüber geschottert. Die Strassenbahn fährt auf einem einige Centimeter erhöhten Damme, der weder gestückt noch geschottert, sondern nur gekiest ist. Es wurde eine Grube ausgehoben, die durch einen Schnitt, Fig. 320, verdeutlicht ist. Die Messungen ergaben:

A) Tagmessung:

Rohr gegen Schiene:
+ **2,5** Volt.

Rohr gegen unmittelbar daneben oder darüber befindliche Tastelektrode:
+ **0,74** Volt.

Vertikalgefälle in der Wand, welche mit der einen Schiene in derselben Vertikalebene lag:

Tastelektrode in 3. gegen Tastelektrode in 4:
+ **0,32** Volt,

Tastelektrode in 4. gegen Tastelektrode in 5:
+ **0,09** Volt.

Strommessung mit dem Erdampèremeter dicht über dem Rohr:

0,1 bis **0,2** Milliampère.

Strommessung mit dem Erdcoulometer binnen 24 Stunden:

Gewichtsänderung der Kathode +0,0058 g *Ag*,
„ „ Anode —0,0039 „ *Ag*.

Aus der kathodischen Gewichtsänderung berechnet sich eine Stromstärke von:

0,1 Milliampère.

Die anodische Aenderung ist vermutlich dadurch zu klein geworden, dass die Platte beim Herausnehmen aus dem Rahmen eine Schramme erhielt.

B) Nachtmessung.

Rohr gegen Schiene:

Null.

Rohr gegen Tastelektrode in:

1. + **0,59** Volt	4. + **0,56** Volt
2. + **0,58** „	5. + **0,56** „

Widerstand des Erdreichs:

115 Ohm pro Kubikmeter.

Fig. 321.

Der Nachtwert des Rohres gegen das Erdreich zeigt hier eine jener gelegentlich vorkommenden Abnormitäten, indem er mehr als 0,1 Volt über dem Normalwert liegt. Die Tagesmessungen ergeben die Tatsache positiven Stromflusses vom Rohr zur Schiene und dem charakteristisch entsprechend eine Polarisation des Rohres, welche, auf den Normalwert des Eisens bezogen, 0,3 Volt, auf den anormalen Nachtwert bezogen, 0,15 Volt beträgt, die Stromdichte dicht am Rohre geht über die schlechterdings unbedenklichen Beträge hinaus. Die Spannungsverteilung zeigt folgendes Bild:

A) Polarisation der Schiene, nebst Ausbreitungswiderstand an ihr und Widerstand der oberen Strassenschicht	**1,79** Volt,
B) Spannungsgefälle von 50 cm Tiefe bis zum Rohr	**0,41** „
C) Polarisation des Rohres . . .	**0,30** „
	2,50 Volt.

Der abnorme Spannungsverbrauch unter A) schreibt sich daher, dass die Schiene dort freiliegt, indem die Oberkante der Holzschwellen zu Tage tritt. Unter die auf Kies liegenden Schwellen sind mit der Spitzhacke noch Schottersteine geschlagen. Der relativ niedere Widerstand des Bodens unter der Strassendecke kommt hinzu, um das Verhältnis des Spannungsverbrauches unter A) zum Spannungsverbrauch unter B) sehr gross zu machen. Dieser niedere Bodenwiderstand wieder hängt mit dessen lehmiger Beschaffenheit zusammen.

Messpunkt IV.

Der IV. Messpunkt liegt an der Kreuzung der Tullastrasse und Durlacher Allee, und zwar gerade dort, wo ein Wasserrohr die Schienen in 2,2 m Tiefe schneidet. Hier befinden sich mehrere im Winter stets mit Salz bestreute Weichen, da hier der gesamte Wagenverkehr von und nach dem Strassenbahndepot zusammenläuft. Die daselbst ausgehobene Grube ist wieder durch einen Schnitt Fig. 321 verdeutlicht. Ferner ist eine besondere Skizze Fig. 322 zugefügt, welche das Strassenbild der Tullastrasse und die Lage der Untersuchungsstelle verdeutlicht.

Es wurden an diesem Messpunkt nur Tagesmessungen ausgeführt, da die im letzten unmittelbar benachbarten Messpunkt auf der Tullastrasse ermittelten Nachtwerte ohne Bedenken auch für diesen Messpunkt als maassgeblich gelten dürfen. Es wurden folgende Ergebnisse im Mittel gefunden:

Rohr gegen Schiene:

+ **4,5** Volt.

Rohr gegen Tastelektrode dicht über dem Rohr:

Erster Tag + **0,89**, anderer Tag + **1,07** Volt

Vertikalgefälle:

Tastelektrode in 1. gegen Tastelektrode in
2. erster Tag + **1,36**, anderer Tag + **1,52** Volt,
3. „ „ + **1,69**, „ „ + **1,85** „

Strommessungen mit Erdampèremeter dicht über dem Rohr:

0,6 bis **1,2** Milliampère.

Strommessungen mit Erdcoulometer ebenda, Gewichtsänderung:

Anode —0,0809 g *Ag*,
Kathode +0,0821 „ *Ag*.

Daraus berechnet sich eine Stromstärke von

1,35 Milliampère/qdm.

Das Erdreich in 2,15 m Tiefe wies einen Widerstand von 135 Ohm pro Kubikmeter-Würfel auf. In 1 m Tiefe betrug derselbe bei verschiedenen Messungen nur 67,5 und 47,4 Ohm, was mit dem regelmässigen Salzstreuen im Winter seine Erklärung findet.

Wir haben hier eine unzweifelhafte Gefahrenstelle vor uns.

Die Spannungsverteilung zeigt folgendes Bild:

A) Polarisation der Schiene, nebst Ausbreitungswiderstand an ihr und Widerstand der Strassendecke	**2,20** Volt,
B) Spannungsgefälle von 40 cm Tiefe bis zum Rohr hinab .	**1,77** „
C) Polarisation des Rohres . . .	**0,53** „
	4,50 Volt.

Man wird erkennen, dass sich das Rohr anodisch vergleichsweise schwerer als kathodisch polarisiert. Das ist ein Verhalten, welches bei Metallen in verdünnten Lösungen ihrer Salze von der Theorie vorausgesagt wird.

Es sei betont, dass an diesem und an dem nächsten Messpunkt die Mittelwerte aus den Einzelbeobachtungen relativ am schwersten und quantitativ am unsichersten zu finden waren. Die Ursache liegt darin, dass die Spannung Rohr — Schiene in den weiten Grenzen von 3 bis 6 Volt schwankte. Mit ihr schwanken stets alle anderen Zahlen, sowohl das Gefälle im Erdreich, als die Polarisation des Rohres, als schliesslich die erdampèremetrisch gemessenen Ströme. Nur das Erdcoulometer gibt einen richtigen Summenwert. Bei allen anderen Messungen kämpft man mit der Schwierigkeit, dass die Schwankungen nicht nur bald grösser, bald kleiner sind, sondern auch, dass die Zeiten, während deren jeder Einzelwert sich erhält, bald kürzer, bald länger sind. Es ist Sache der Uebung, danach einen leidlich richtigen Mittelwert zu schätzen. Genau kann derselbe ohne registrierende Instrumente schlechterdings nicht ausfallen. Lässt man eine Grube, wie in diesem Falle geschehen, mehrere Tage offen, so geben ihre Wände bei trockenem Wetter Wasser ab, während sie bei Regen Wasser aufnehmen: Damit werden die Leitfähigkeiten und mit ihnen Strom- und Spannungswerte geändert. Dieser Sachverhalt kommt in dem Unterschied der an verschiedenen Beobachtungstagen gefundenen Zahlen zum Ausdruck. Die durch den Bahnbetrieb bedingten Wertschwankungen sind stets am grössten zwischen der Schiene und dem ihr nächstgelegenen Ansatzpunkt der Tastelektrode; sie werden kleiner zwischen diesem Ansatzpunkt der Tastelektrode und einem tieferen: Relativ am stabilsten sind alle Werte, die ganz tief unten am Rohr gefunden werden, also Polarisation des Rohres und Stromdichten an demselben. Aber auch sie schwanken noch immer mehr, als dem Beobachter angenehm ist.

Fig. 322.

Messpunkt V.

Den Messpunkt V bildet die Tullastrasse. Hier wurden zu verschiedenen Zeiten vier Gruben (1, 2, 3, 3a) ausgehoben. Die Strasse ist gestückt und geschottert. Ihre Verhältnisse gehen im übrigen aus der Fig. 322 hervor. Es seien zunächst die Messungen in der Grube 3a erörtert, die zuletzt ausgehoben wurde, nachdem die anderen Gruben einige Monate früher untersucht und danach wieder geschlossen worden waren. Die Grube legte das Rohr in 2 m Tiefe bloss. Es läuft der Schiene in einer Horizontalentfernung von 8 m parallel. Die Messung hatte nur den Charakter einer Kontrolle und wurde darum nur bei Tage ausgeführt.

Rohr gegen Schiene:

$+$ **5,0** Volt.

Rohr gegen unmittelbar östlich davon eingeführte Tastelektrode:

+ **0,82**, mittags bei starkem Verkehr
+ **0,93** Volt.

Vertikalgefälle in der Ostwand der Grube: Tastelektrode in 2 m Tiefe gegen Tastelektrode:

in 1,5 m Tiefe + **0,25** Volt,
„ 1,0 „ „ + **0,42** „
„ 0,5 „ „ + **0,53** „

Stromstärke erdampèremetrisch:
etwa **0,3** Milliampère,

Erdcoulometrische Messung:
Gewichtsabnahme Anode —0,0124 g *Ag*,
Gewichtszunahme Kathode +0,0119 „ *Ag*.

Daraus berechnet sich, da die Messung in die Sommerbetriebszeit fiel, **0,19** Milliampère während der mittleren Tagesstunden. Die Rahmen wurden auch in diesem Fall so eingegraben, dass die kürzeste Verbindungslinie Rohr—Schiene senkrecht auf der Plattenmitte stand. Zur Ermittelung des Gefälles auf dieser Linie wurde 1 m von den Schienen ein 40 cm tiefes Loch gegraben. Eine Tastelektrode dicht am Rohr war gegen eine Tastelektrode in diesem Loch:

+ **3,0** Volt.

Daraus ergibt sich für die Spannungsverteilung:

A) Polarisation der Schiene, nebst Ausbreitungswiderstand an ihr und Widerstand der nächsten Erdschichten	**1,57** Volt,
B) Spannungsgefälle 1 m von der Schiene bis zum Rohr . . .	**3,00** „
C) Polarisation des Rohres . . .	**0,43** „
	5,00 Volt.

An vorgestreckten Teilen des Rohres war eine höhere Stromstärke zu erwarten. Eine solche Stelle war in einem Rohrstutzen gegeben, der an der Untersuchungsstelle sich östlich gegen die Schiene 25 cm weit vorstreckte. Dort ergab sich erdcoulometrisch eine Gewichtsänderung von:

0,0164 mg *Ag* in 24 Stunden,

entsprechend:

0,26 Milliampère/qdm

bei der 16stündigen Sommerbetriebszeit.

Mit dem Erdampèremeter wurden an derselben Stelle im Mittel:

0,52 Milliampère/qdm

gefunden. Die Stelle vor dem Stutzen war schwer zugänglich, und es war wegen der Muttern, die den Deckel des Stutzens festhielten, nicht leicht, die Rahmen in gleicher Richtung und gleich dicht vor dem Stutzen einzusetzen; daher dürften die Unterschiede des Erdampèremeters und Erdcoulometers rühren. Wurde das Erdampèremeter lotrecht, und zwar so eingesetzt, dass seine Platten in die Richtung der kürzesten Verbindung Schiene—Rohr fielen, so war die angezeigte Stromstärke:

0,01 Milliampère.

Derselbe Versuch wurde in Grube 2 an demselben Messpunkt gemacht. Diese Messungen, wie alle in den Gruben 1 bis 3 ausgeführten, lagen in der Zeit vor dem 1. Mai, also in der Winterbetriebsperiode.

Das Erdampèremeter zeigte dort dicht am Rohr:

a) Wenn die Verbindungslinie Rohr—Schiene senkrecht auf der Ebene der Kupferplatten stand:

0,18 Milliampère/qdm,

der Wert stieg um 30%, wenn auf dem der Grube nächst gelegenen Schienenstück ein Wagen anfuhr.

b) Wenn die Verbindungslinie Rohr—Schiene in die Ebene der Kupferplatten fiel und diese

1. horizontal lagen:
0,005 bis **0,02** Milliampère/qdm
2. vertikal lagen:
0,02 bis **0,04** Milliampère/qdm.

Ebenso ergab sich in Grube 3:

a) **0,18** Milliampère,
b) 1. **0,00** Milliampère,
2. **0,01** bis **0,025** Milliampère.

In beiden Fällen zeigt sich eine, wenn auch kleine Horizontalkomponente des Stromes längs dem Rohre. Für eine solche kleine Komponente ist indessen auch ein besonderer Grund vorhanden. Zwei Stellen desselben Wasserrohres, die 20 m entfernt lagen, wiesen nämlich eine Spannungsdifferenz von nicht weniger als 0,21 Volt auf, und zwar war das Wasserrohr im Norden negativ gegen die südlicheren Teile. Dem entspricht naturgemäss eine schwache Komponente des Erdstromes längs dem Rohr. Was den Erdwiderstand anlangt, so wurden beim Ausheben der Grube 1 aus 2 m, 1,2 m und 0,5 m Tiefe Proben untersucht:

2 m: gelber, gewachsener Boden 255 Ohm/cbm bei 7° C.
1,2 m: schwarzer Gartenboden . 237 „ „ 4° C.
0,5 m: Aufschüttung 292 „ „ 4° C.

Beim Graben des Loches 7 stiess man in 1,2 m Tiefe auf Lehmboden. Dessen Widerstand war 100 Ohm/cbm bei 3° C.

In Loch 8 fand sich schwarzer Humusboden von 219 Ohm/cbm bei 3° C.

In der Grube 1 (Fig. 323) wurde die Polarisation des Rohres auf der den Schienen zugekehrten und der ihnen abgekehrten Seite bestimmt (Tastelektrode in 1, bezw. 2). Die letztere ergab sich auch hier, wo der grosse Abstand Rohr — Schiene die Ausbreitung der Stromlinien in der Vertikalebene begünstigt, kleiner. Die Spannung Rohr—Tastelektrode war bei

Nacht dem Normalwert nahe, nämlich **0,47** bis **0,48** Volt. Bei Tage war sie nach Osten **0,68**, nach Westen **0,64** Volt, die Polarisation betrug also nach der Seite der Schiene **0,20** Volt, nach der den Schienen abgekehrten Seite **0,16** Volt. Die Spannung Rohr — Schiene betrug während der Nacht + **0,015** bis + **0,020** Volt. Bei Nacht zeigten sich in Grube 1 die Tastelektroden in 1, 3, 5, 7 innerhalb 0,02 Volt äquipotentiell. Dagegen war auch bei Nacht eine Spannungsdifferenz von 0,055 Volt zwischen zwei Tastelektroden zu konstatieren, von denen die eine im Loch 7, die andere im Punkt 1 der Grube 1 sich befand. Letztere war positiv. Hier ist naheliegend, die Ursache in der Verschiedenheit des Bodens zu vermuten, der in der Tiefe der Grube 1 und in Loch 7, wie zuvor mitgeteilt, ganz andere Leitfähigkeit hatte. Bekanntlich kann man aus zwei gleichen Elektroden, die in denselben Elektrolyten tauchen, also hier aus zwei Zinkelektroden in Zinkvitriol eine galvanische Kette dadurch herstellen, dass man zwischen sie verschiedene leitende Flüssigkeiten bringt, da das Spannungsgesetz für Elektrolyte nicht gilt. Die Potentialdifferenzen an der Grenze von zwei verschiedenen Elektrolyten, welche auf der Ionenbeweglichkeit beruhen, liefern bei symmetrischer Anordnung der Elektroden, wie es unsere Tastelektroden sind, Flüssigkeitsketten, deren inzwischen vielfach bestätigte Theorie wir Nernst[1]) verdanken. Solche Flüssigkeitsketten können leicht einige Hundertstel Volt Kraft haben. Es ist also bei erweislich erheblicher Bodenverschiedenheit nicht nötig, aus einem mit Tastelektroden ermittelten Spannungsunterschied von einigen Hundertstel Volt auf einen Stromfluss zu schliessen, sondern ein solcher Unterschied kann möglicherweise vom Konzentrationsunterschiede der in beiden Böden gelösten Stoffe herrühren, welche eine Flüssigkeitskette erzeugen. Messungen des Tagesgefälles in der vertikalen Ostwand der Grube 1 ergaben, dass eine Tastelektrode dicht am Rohr gegen eine 1,5 m höhere Tastelektrode etwa + **0,5** Volt, gegen eine 1 m höhere etwa + **0,42** Volt, gegen eine 0,5 m höhere etwa + **0,3** Volt Spannungsdifferenz hatte. Die Vertikalkomponente des Gefälles ist entsprechend der Lage des Rohres zu den Schienen in der Nähe des Rohres erheblich und wird nach der Strassendecke zu klein.

Es wurden zwei kurze Stollen horizontal vom Rohr östlich und westlich in die Erde getrieben und in ihnen 70 cm östlich und 70 cm westlich vom Rohr eine Tastelektrode eingesetzt, die mit je einer dicht am Rohr in 1, bezw. 2 (Grube 1) eingesetzten Tastelektrode verglichen wurden. Die östliche Elektrode zeigte — 0,33 Volt, die westliche nur — 0,1 Volt. Das Rohr gibt also nicht nur in Richtung der Schienen, sondern auch nach rückwärts positive Elektrizität ab, aber viel weniger, wie es auch nach rückwärts schwächer anodisch polarisiert ist. Schliesslich liess sich auch noch folgende Frage aufwerfen: In der Nacht ist das Erdreich, von den kleinen bereits erörterten Spannungsgefällen, die auf Bodenverschiedenheiten und Flüssigkeitsketten beruhen mögen, abgesehen, äquipotentiell. Schiene und Rohr, die ebenfalls untereinander äquipotentiell sind, liegen bei der hier angenommenen Zählung gemeinsam um 0,45 Volt über dem Potentialniveau des stromlosen Erdreichs. Bei Tage, wenn die Ströme fliessen, wird dennoch in einer gewissen erheblichen Entfernung von Rohr und Schiene das Erdpotential dasselbe wie in der Nacht sein. Welches diese Entfernung ist, erkennen wir daran, dass wir mit den Tastelektroden kein nennenswertes weiteres Gefälle finden, wenn wir uns noch weiter von Rohr und

Fig. 323.

Schiene entfernen. Bei einem entsprechenden Versuch ergab sich, dass eine Tastelektrode in einem 1 m tiefen Loche 55 m östlich von der Schiene im freien Feld gegen eine zweite Tastelektrode in einem ebenso tiefen Loch 105 m östlich im freien Feld nur noch 0,02 Volt negativ war. Eine so kleine Spannungsdifferenz auf einen so grossen Abstand belehrt, dass hier nennenswerte Ströme nicht mehr vorhanden waren und demgemäss annähernd Gleichheit des Tag- und Nachtzustandes bestand. Man konnte nun fragen, wie sich das Potentialniveau der Schiene bei Tage zu diesem Potentialniveau der Erde in 50 bis 100 m Abstand verhielt. Wenn bei Nacht Schiene und Rohr gemeinsam um + 0,45 Volt über dem Potentialniveau des Bodens liegen, während bei Tage das Rohr + 5 Volt gegen die Schiene besitzt, so kann dieses Verhältnis darin begründet sein, dass die Schiene auf ein sehr tiefes Potentialniveau gesunken oder das Rohr auf ein sehr hohes gestiegen ist, oder schliesslich, dass sich das eine Gebilde im Potential annähernd so viel erhöht, wie das

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 (1889).

andere erniedrigt hat. Es fand sich nun bei Tage die Schiene gegen die Tastelektrode im

Loch 7 . . . . — 2,1 Volt,
„ 8 . . . . — 2,85 „

Anderseits zeigte sich eine Tastelektrode in Loch 10 gegen eine solche in dem 55 m von der Schiene in der Richtung über 3a) ⟶ 10) hinaus liegenden Loche 2,5 Volt negativ. Aus diesen Messungen, die nur vorläufigen Charakter tragen und leicht durch zahlreichere Bestimmungen werden kontrolliert werden können, scheint immerhin hervorzugehen, dass im wesentlichen die Schiene in ihrem Potential durch die ihr beim Strassenbahnbetrieb aufgezwungenen Ströme gegenüber ihrem Nachtzustande stark geändert wird, während dies bezüglich der Rohre nicht der Fall ist. Damit stimmt dann recht gut, dass das in dem Strassenplane der Tullastrasse eingezeichnete, von der Schiene weiter entfernt als das Wasserrohr gelegene Gasrohr mit diesem letzteren annähernd äquipotentiell gefunden wurde. Dieses Verhältnis wird auch anderweitig berichtet. Ebenso ist damit die mehrfach berührte Vorstellung in Harmonie, dass der angeblich grosse Uebergangswiderstand zwischen Rohr und Erde, der nur an vereinzelten Anfressungsstellen fehlen soll, in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist. Schliesslich ist damit die Beobachtung im Einklang, dass die Schwankungen der Spannungen sich abdämpfen, je tiefer wir von der Schiene zum Rohr hinabsteigen. Das Rohrnetz erscheint als ein grosses, in gutem Kontakt mit der Erde stehendes Leitersystem, welches bei Tage von Strömen durchflossen wird, deren Dichtigkeit vergleichsweise klein ist. Es wird durch den Uebertritt der Elektrizität von der Erde und in die Erde in Grenzen, die bei den in Karlsruhe untersuchten Stellen nur selten über $\pm$ 0,5 Volt hinausgehen, gegen die benachbarten Erdschichten in seinem Potential geändert. Diese Erdschichten selbst bleiben immer in ihrem Potential der Gesamtmasse des tieferen Bodens ähnlich. Die Schienen hingegen, welche von viel dichteren Strömen durchflossen werden und in der Strassendecke einen viel schlechteren Kontakt mit dem Boden haben, weichen während des Betriebes, dort, wo ihre Spannungsdifferenz gegen das Rohr erheblich ist, von dem Potentialniveau, das ihren Nachtzustand kennzeichnet, sehr stark ab. Verbildlicht man, wie das gern geschieht, elektrische Verhältnisse durch hydrostatische, so gleicht das Rohrnetz einem Wasserbehälter von wenig, das Schienennetz einem solchen von stark schwankendem Druck.

Das praktische Resultat der Messungen für die Stadt Karlsruhe geht dahin, dass die Rohre, welche die Durlacher Allee von der Melanchthonstrasse bis zur Tullastrasse kreuzen, und diejenigen auf der Tullastrasse selbst nicht frei von Gefährdung sind. Direkt unerträglich erschien vom praktisch-technischen Standpunkte aus der Zustand an der Kreuzung der Tullastrasse und Durlacher Allee.

Die Direktion der Städtischen Gas- und Wasserwerke, deren Unterstützung uns während dieser Versuche in dankenswerter Weise zuteil geworden ist, sah sich deshalb zu Ausgrabungen an dieser Stelle veranlasst. Die leitenden Beamten dieser Behörde und der Elektrotechniker der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, Herr Besig, haben die blossgelegten Rohre mit uns besichtigt. Bei Gelegenheit dieser Ausgrabungen wurden sowohl an dem bereits früher untersuchten Wasserrohr, wie auch an dem Gasrohre, das auf dem Plane an der Kreuzungsstelle der Tullastrasse und Durlacher Allee kenntlich ist, neue elektrische Messungen angestellt. Die Spannung zwischen dem Wasserrohr und der Schiene war dieselbe wie früher, d. h. im Mittel 4,5 Volt. Das Gasrohr war um einen geringen Betrag, nämlich um 0,05 Volt positiv gegen das Wasserrohr und zeigte gegen die Schienen demgemäss fast ganz dieselbe Spannung wie das Wasserrohr. Das Wasserrohr zeigte gegen eine Tastelektrode, die dicht über ihm eingesetzt war, im Mittel + **0,95** Volt, also denselben Wert wie früher, und auch das Vertikalgefälle zwischen zwei Elektroden, von denen die eine dicht über dem Wasserrohr, die andere 1 m höher eingesetzt war, entsprach mit etwa **1,8** Volt ziemlich dem früheren Werte. Bei der Blosslegung des Wasserrohres erwies sich, dass es auf der ganzen Oberseite angegriffen war. Das Bild dieser Anfressung war sehr charakteristisch. Wenn man bedenkt, dass die Rohre ursprünglich geteert in die Erde kommen und dass diese Teerhaut an unzähligen Stellen Risse hat, durch die dann der elektrolytische Angriff auf das Rohr hinabgeht, so wird man erwarten, dass eine runzlige Anfressung entsteht, indem die einzelnen Teerpartikeln unterfressen werden. Ungleichheiten des Rohrmateriales werden sie an einigen Stellen begünstigen. Aber jene gewaltigen Unterschiede, die man oft antrifft — tiefe Löcher neben im wesentlichen intakten Flächen — wird man ohne besondere weitere Gründe nicht voraussehen. Das Bild des Angriffs entsprach ganz dieser Erwartung. Die letzte Erdschicht dicht um das Rohr war mit Rost in einer Weise durchsetzt, die nach dem Urteil der anwesenden Gasfachmänner durch die Annahme gewöhnlicher Verrostung des noch jungen Rohres nicht erklärt wurde. Nach ihrer Entfernung zeigte sich die ganze Oberfläche des Rohres korrodiert. An manchen Stellen war diese Korrosion stärker, an manchen schwächer, aber vorhanden war sie überall. Die Rückstände von der weggefressenen Oberhaut bildeten eine mit dem

Messer leicht wegschabbare, dünne Haut auf dem Metall.

Wurde diese Haut mechanisch entfernt, so erschien das Metall geätzt, wie wenn es in einem elektrolytischen Bade gewöhnlicher Art als Anode gedient hätte. Aber so deutlich die Anfressung war, so wenig erschien sie auf dem blossgelegten Stück des Wasserrohres unmittelbar unter den Schienen augenblicklich bedrohlich, denn sie schien an keiner Stelle mehr als wenige Millimeter des Rohrmaterials weggenommen zu haben. Diese Beobachtungen wurden an jenem Stück des Rohres gemacht, welches freigelegt wurde, indem man dicht an der nördlichsten der vier Schienen (Doppelgeleise), die längs der Durlacher Allee laufen, bis auf das Rohr hinabgrub.

Die Verhältnisse am Gasrohr wurden zunächst unter der südlichsten der vier Schienen des Doppelgeleises untersucht. Mit Hilfe des Erdampèremeters fand sich dort dicht über dem Gasrohr eine Stromdichte von 0,94 Milliamp/qdm bei der ersten Messung am Vormittag, während am Nachmittag und am nächsten Tage kleinere Werte von 0,6 Milliampère/qdm sich ergaben. Denselben Wert lieferte das Erdcoulometer:

Gewichtsänderung: Anode — 0,0352 g *Ag*,
Kathode + 0,0354 „ „

Daraus berechnet sich 0,59 Milliampère als Durchschnittsstromstärke. Obwohl das Rohr nur 1,40 m tief im Boden lag, empfing es also südlich der Schienen weniger Strom als das 2,2 m tief liegende Wasserrohr nördlich von den Schienen. Dem entsprach auch der Angriff. Beim Blosslegen der Oberseite des Rohres erwies sich dieselbe durchweg angefressen. Aber der Angriff war noch gleichmässiger und zugleich schwächer als am Wasserrohr. Der Unterschied musste im Erdwiderstand begründet sein. Wir haben früher angegeben, wie gut die Erde über dem Wasserrohr leitete. Gleich gutes Leitvermögen fand sich über dem Gasrohr nicht. Mehrere Proben der Erde ergaben im Minimum 83 Ohm Widerstand pro Kubikmeter-Würfel, im Mittel 93 Ohm. Auf dem nördlichen Geleise wird an der Untersuchungsstelle im Winter viel Salz gestreut, weil dort Weichen liegen. Wir vermuteten deshalb Stellen günstigsten Stromüberganges nach Norden zu: Wir gruben nun das ganze unter den Geleisen gelegene Stück des Gasrohres auf und fanden, dass die Anfressung nach Norden zu nicht nur generell zunahm, sondern dass unter dem nördlichen Geleise tiefe vereinzelte Löcher im Rohr in erheblicher Zahl sassen, welche von der Wandung nur etwa 1 bis 2 mm gesunden Materiales übrig liessen und einen Durchbruch in naher Zeit sicher erwarten machten. Diese einzelnen Punkte eines weitgehenden Angriffs in einer in ihrer ganzen Ausdehnung nur mässig korrodierten Fläche sprachen deutlich für die Existenz von besonders gut leitenden Erdfäden, wie sie von Haber und Goldschmidt als Ursache solcher lokalisierter, starker Anfressungen angesprochen worden sind. Die alte Vermutung, dass der zufällige Kontakt zwischen Rohr und Erde gerade nur an diesen Stellen starker Anfressung gut und an den benachbarten Rohrstellen schlecht sei, war nach dem Tatbestand völlig unhaltbar, denn die Teerhaut war völlig entfernt, da der Angriff überall die oberste Metallschicht weggefressen hatte, auf der allein der Teer haftet. Die Erdhülle um das Rohr aber war überall äusserlich von gleicher Beschaffenheit, feucht, fest anliegend, frei von Steinen und durchsetzt von Eisen, das der Angriff vom Rohr weggefressen hatte, so dass der Gedanke eines erheblichen Uebergangswiderstandes an den Stellen, an denen kein Lochfrass, sondern nur Oberflächenkorrosion zu beobachten war, ausgeschlossen erscheinen musste.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde eine Anordnung ausgebildet, um die Dichtigkeit im Erdreich fliessender Ströme zu bestimmen. Unter Benutzung von Kupferplatten, welche mit schwefelsaurer Kupfersulfatpaste bedeckt sind, eignet sich diese Anordnung zur Verwendung als Erdampèremeter, mit Silberplatten und einer Paste aus Silberacetat und Wasser zur Benutzung als Erdcoulometer. Die systematischen Fehler der Anordnung wurden im einzelnen untersucht und erwiesen sich sehr gering. Insbesondere wurde festgestellt, dass die Polarisierbarkeit der Platten unter den Pasten geringfügig ist und dass zufällige Potentialverschiedenheiten, die von Ungleichheiten des Materiales herrühren nur sehr kleine Fehler bedingen. Die Silberfällung aus der Silberacetatpaste erfolgt so, dass der Niederschlag gut an der Platte haftet und von der Paste leicht zu trennen ist. In dem Messbereich von 0,05 bis 1 Amp/qdm liefert die Anordnung die genauesten Werte, doch werden auch bei höherer Stromdichte brauchbare Zahlen erhalten. In der Nähe von 0,01 Milliampère verlieren die Angaben ihre Brauchbarkeit. Die zufälligen Fehler bei der Benutzung der Anordnung wurden einer besonderen Untersuchung unterzogen. Es erwies sich, dass man mit geringer Uebung in einer grossen stromdurchflossenen Kiste, in welcher die Dichtigkeit des Stromes bekannt ist, Werte findet, welche von zufälligen Fehlern frei sind. Wer sich der Mühe unterzieht, diese Uebung an einer mit Erde gefüllten Kiste zu erwerben, darf darauf rechnen, keine nennenswerten zufälligen Fehler bei praktischer Benutzung der Anordnung im Strassenboden zu begehen.

Zur Erprobung der praktischen Brauchbarkeit wurden mit den Erdampèremetern und Erdcoulometern in Verbindung mit Tastelektroden

Messungen auf dem Gebiete der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Es fand sich daselbst ein schwacher vagabundierender Strom, aber seine Dichtigkeit war so gering, dass sie nur an einer Stelle mit unserem Erdampèremeter gemessen werden konnte. Danach untersuchten wir die Verhältnisse in den Strassen der Stadt Karlsruhe, fanden erhebliche vagabundierende Ströme und vermochten nach deren Untersuchung erhebliche Gefährdung an einem bestimmten Punkte der Stadt vorauszusagen, wo danach beim Aufgraben der Rohre in der Tat gefahrbringende Angriffe gefunden wurden.

Die mitgeteilten Arbeiten sind von Herrn Geh. Hofrat Dr. H. Bunte und von der Direktion der Städtischen Gaswerke in Karlsruhe auf das freundlichste unterstützt worden; wofür wir auch hier unseren Dank abstatten.

(Eingegangen: 4. Oktober.)

SPRECHSAAL.

Ueber das Verhältnis der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von *Ph. A Guye* und *Ed Mallet.*

Beim Durchblättern des letzten Bandes des Jahrbuches der Elektrochemie [1]) finden wir, dass uns neue Experimentaluntersuchungen über das Atomgewicht des Wasserstoffs, bezogen auf Sauerstoff, zugeschrieben worden sind. Das gleiche Versehen tritt in der neuesten Auflage des Lehrbuches der anorganischen Chemie von H. Erdmann [2]) auf. Unsere Arbeit über diesen Gegenstand [3]), auf die obige Stellen Bezug nehmen, enthält nur eine numerische Studie, die an den vorzüglichen Untersuchungen von Morley [4]) vorgenommen ist. Der Ursprung des Irrtums dürfte in dem Referat dieser Zeitschrift [1]) über unsere Veröffentlichung zu suchen sein.

Genf, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität, September 1906.

1) Jahrb. d. Elektroch. **10**, 5 (1904).
2) Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie **1906**, 100.
3) Guye und Mallet, Compt. rend. **138**, 1034.
4) Morley, Z. f. physik. Chemie **20**, 68, 242, 417.

1) Z. f. Elektroch. **10**, 557 (1904). Uns ist nicht recht klar*), wie dieser Irrtum möglich war, da wir deutlich darauf hingewiesen hatten, dass es sich um eine Umrechnung der Zahlen von Morley handelt, wie übrigens im Chem. Centralblatt **1904** (I), 1471, im Journ. of chem. Soc. **1904** und im Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission von 1905 richtig angegeben ist.

*) Mir auch nicht; vielleicht liegt ein Schreibfehler (Berechnungen statt Bestimmungen) vor, der beim Korrekturenlesen nicht erkannt wurde, weil Anfertigung der Referate und Lesen der Korrekturen oft zeitlich weit auseinander liegen. Dass das Versehen mit ins Jahrbuch übernommen ist, erklärt sich leicht aus der Personalunion zwischen Zeitschrift und Jahrbuch der Elektrochemie. H. Danneel.

Die in Z. f. Elektroch. **12**, 509 (1906) erschienene Mitteilung von Wilh. Palmaer veranlasst mich zu der Bemerkung, dass die dort gegebenen Betrachtungen zum grossen Teil bereits von mir in etwas anderem Zusammenhang veröffentlicht worden sind (Monatshefte für Chemie **23**, 602—607; Sitz.-Ber. der Wiener Akad., math.-nat. Kl., Abt. IIb, **111**, 444—449 [1902]). R. Wegscheider.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Dr. M. Laue habilitierte sich für Physik.

Boston. Prof. Dr. Lyman C. Newell wurde zum Professor der Chemie ernannt.

Braunschweig. Privatdozent Dr. Emil Baur-Berlin wurde als a. o. Professor der physikalischen Chemie und Elektrochemie berufen.

Breslau. Heinr. Bergius, der verdiente Leiter der chemischen Fabrik Goldschmieden-Breslau, die aus südfranzösischem Bauxit die in Neuhausen auf Aluminium verarbeitete reine Tonerde darstellt, ist im Alter von 57 Jahren gestorben.

Clausthal. An Stelle von Professor O. Doeltz wurde der Königl. Sächsische Vice-Hüttenmeister der Muldener Hütte, Hüttenassessor R. Hoffmann, berufen.

Freiberg. An Stelle von Professor Ledebur tritt als o. Professor für Eisenhüttenkunde und metallurgische Technologie der Direktor des Gussstahlwerkes Annen, Ingenieur J. Galli.

Freiburg (Schweiz). Dr. T. Ritter Estreicher von Kozbierski-Krakau wurde zum a. o. Professor der allgemeinen anorganischen Chemie und zum Direktor eines neu einzurichtenden zweiten chemischen Laboratoriums ernannt. Ein Teil des physikalischen Instituts wurde als Abteilung für physikalische Chemie abgesondert und seine Leitung dem a. o. Professor Dr. A. Gockel übertragen.

Leipzig. Die Redaktion der Annalen der Physik hat an Stelle von Professor Drude Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien-Würzburg übernommen.

London. Die Royal Society verlieh Frau Dr. W. E. Ayrton die Hughes-Medaille für ihre Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen.

Lyon. An Stelle des als Abgeordneter beurlaubten Professor Cazeneuve ist Dr. Sambo als Dozent für Chemie und Toxikologie berufen.

Rostock. Dr. F. Kohlrausch (Physik) wurde als Dozent für mathematische Physik an die Kaiserl. Telegraphen-Versuchsanstalt Berlin berufen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Adressenänderungen.

Nr. 309. Weise, jetzt: Hohenleuben (Reuss).
„ 895. Trautz, jetzt: Freiburg i. B., Goethe-Str. 61.
„ 968. Winkelblech, jetzt: Frankfurt a. M. 1, Gutleutstrasse 17 A, III.
Nr. 1009. Lepsius, jetzt: Berlin NW. 23, Klopstock-Strasse 52, Gg.
„ 1048. Soller, jetzt: Winterthur, Graben 37.

Gestorben.

Nr. 144. Bergius.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 12. 23. November 1906. Nr. 47. (S. 853—868.)

ÜBER DIE EIGENBEWEGUNG DER TEILCHEN IN KOLLOIDALEN LÖSUNGEN.

Von *The Svedberg.*

Literatur, Geschichtliches.

1. R. Brown, Edinb. Phil. Journ. **5**, 358 (1828). Phil. Mag. **4**, 101 (1828); **6**, 161 (1829). Edinb. Phil. Journ. **8**, 41 (1830).
2. Regnauld (1857), Chr. Wiener (1863), siehe bei O. Lehmann, Molekularphysik, Bd. 1, S. 265 bis 269.
3. S. Exner, Untersuchungen über Browns Molekularbewegungen, Wien. Ber. **56**, Abt. 2, 116 bis 128 (1867).
4. Fr. Schulze, Die Sedimentärerscheinungen und ihr Zusammenhang mit verwandten physikalischen Verhältnissen, Ann. Phys. [2] **29**, 366 (1866). Zeitschr. f. Chemie **1867**, 158.
5. A. Mayer, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik von E. Wollny, Heft 3 (1879).
6. C. Fuchs, Schein-Anziehungen und -Abstossungen zwischen suspendierten Teilchen, Rep. d. Phys. **25**, 735 bis 742 (1889); Beibl. **14**, 469 bis 471 (1890).
7. W. Ramsay, Pedetische Bewegung, Chem. News **65**, 90 bis 91 (1892).
8. C. Maltézos, Sur le mouvement brownien, Compt. rend. **121**, 303 bis 305 (1895).
9. G. Quincke, Ueber die Bewegung und Anordnung kleiner Teilchen, welche in Flüssigkeiten schweben, Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. und Aerzte **1898**, 26 bis 29.
10. A. Atterberg, Svenska landtbruks Akad. Handl. **1903**. Chem. Ztg. **24**, 195 (1905).
11. R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloïde **1905**, S. 106 f.

Im Jahre 1827 entdeckte der englische Botaniker Robert Brown (1.) eine eigentümliche Bewegung bei kleinen, in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen. Diese sogen. Molekularbewegung besteht darin, dass die Partikeln in einer unausgesetzten Vibration um eine Mittellage begriffen sind. Obgleich von einer grossen Reihe von Forschern schon studiert, ist das Phänomen noch keineswegs als aufgeklärt zu betrachten. Heutzutage wird man sich dieser Frage mit noch grösserem Interesse zuwenden, da wir dank der bedeutungsvollen Arbeiten Zsigmondys (11.) wissen, dass eine derartige Eigenbewegung der Teilchen eine charakteristische Eigenschaft der kolloïdalen Lösungen ist. Ausser der eigentlichen Brownschen Bewegung hat Zsigmondy bei den allerkleinsten Goldteilchen auch eine translatorische Bewegung beobachtet. Der zurückgelegte Weg beträgt bei der typischen Brownschen Bewegung etwa 1 bis 2 μ und wird mit wachsender Teilchengrösse immer kleiner, um bei Lineardimensionen von etwa 4 μ gänzlich zu verschwinden. Die Zsigmondysche Translationsbewegung führt zu einer Weglänge von 3 bis 4, 10 oder sogar 20 μ bei Goldteilchen von 6 bis 10 $\mu\mu$. Ein zweiter Faktor, der die Eigenbewegung ganz wesentlich beeinträchtigt, ist die innere Reibung der Flüssigkeit. Dies ist schon von Exner (1867) (3.) bei Gummiguttsuspensionen in Wasser und Glyzerin beobachtet worden. Mit feineren Zerteilungen — typischen kolloïdalen Lösungen — sind meines Wissens keine derartigen Versuche ausgeführt worden, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, dass die Herstellung kolloïdaler Lösungen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Flüssigkeiten bisher nur in wenigen Fällen realisierbar und überhaupt mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. Mit Hilfe des von mir beschriebenen Verfahrens [1]) kann man leicht und bequem die kolloïdale Zerteilung eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln bei annähernd konstanter Teilchengrösse durchführen. Ich werde im folgenden die Ergebnisse einer Untersuchung der Eigenbewegung der Teilchen solcher kolloïdaler Lösungen darlegen.

Bestimmung der Amplitude der Eigenbewegung.

Die Beobachtungen wurden in einem Ultra-Apparate nach Siedentopf und Zsigmondy [2]), geliefert von Carl Zeiss-Jena [3]), ausgeführt [4]). Da diese Einrichtung zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen in den zitierten Arbeiten ausführlich besprochen wird, kann ich mich mit einem Hinweis darauf begnügen. Als Lichtquelle diente eine grosse Projektionsbogenlampe von Zeiss-Jena, die sehr gut funktionierte. Allerdings erreicht man bei Arbeiten mit Bogenlicht nicht die untere Grenze der Sichtbarkeit (6 $\mu\mu$), so dass ein Studium der Zsigmondyschen Translationsbewegung dabei ausgeschlossen ist, doch bietet das elektrische Licht in Bezug auf bequeme Handhabung u. s. w. so viele Vorteile gegen Sonnenlicht, dass ich mich bisher auf die Untersuchung solcher Partikeln beschränkt habe, die mit Bogenlicht noch sichtbar gemacht werden können.

Wegen der ausserordentlich lebhaften Bewegung der Kolloïdteilchen würde eine direkte

1) The Svedberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 3616 (1905); **39**, 1705 (1906). Arkiv f. Kemi etc., utg. af Kungl. Svenska Vetensk. Akad. **2**, Nr. 14 (1905); Nr. 21 (1906).

2) Siedentopf und Zsigmondy, Drud. Ann. **10**, 1 (1903).

3) Siedentopf, Druckschr.-Verz. d. Opt. Werkstätte von C. Zeiss, sign. M 164, Jena 1904.

4) Das vorzüglich ausgeführte Mikroskop stammte von Leitz, Wetzlar.

Schätzung der Weglänge keine brauchbaren Werte liefern.

Wäre man aber im stande, den Teilchen noch eine konstante Translationsgeschwindigkeit zu erteilen, so würde eine Kurve entstehen, deren Dimensionen sicherlich mit bedeutend grösserer Genauigkeit zu bestimmen wäre. Dies habe ich in folgender Weise erreicht. Der Abflussschlauch der Küvette des Ultramikroskops wird mit einem Kapillarrohr von passender Weite verbunden, das in eine vertikal verschiebbare und mit Feinschraube genau einstellbare Klemme eingesetzt wird (Fig. 324).

Fig. 324.

Durch Höher- oder Tieferstellen der letzteren lässt sich die Niveaudifferenz beliebig verändern. Die Flüssigkeit wird langsam abtropfen, wobei sie mit einer kleinen konstanten Geschwindigkeit durch das Gesichtsfeld geführt wird.

Beobachtet man unter Anwendung dieser Vorrichtung eine kolloïdale Lösung, so erscheint das Gesichtsfeld von unzähligen Lichtkurven durchsetzt. Die Bahnen der Teilchen erwiesen sich sinusoïdähnlich. Daraus darf man aber nicht den Schluss ziehen, dass die Eigenbewegung der Teilchen einer kolloïdalen Lösung wirklich oscillatorisch ist. Die wirkende Kraft würde dann proportional der Entfernung von der Mittellage, d. h. quasielastischer Natur sein. Ich werde im folgenden zeigen, dass dies in der Tat nicht der Fall sein kann.

Die Amplituden wurden durch Vergleich mit einer Okularskala geschätzt. In nachstehender Tabelle 1 sind die Werte der doppelten Amplitude, d. h. der bei stillstehender Flüssigkeit beobachtbaren Weglänge für einige Platinsole zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	$2A$ (Einzelwerte) in μ	$2A$	$\eta \cdot 10^3$	t^0
Aceton	4, 6, 7, 8, 7, 5, 6, 7, 4, 8	6,2	3,2	18
Aethylacetat	4, 5, 3, 4, 4, 3, 4, 3, 4	3,9	4,6	19
Amylacetat	4, 3, 2, 3, 3, 2, 4, 3, 2, 3	2,9	5,9	18
Wasser	2, 3, 2, 2, 1, 3, 2, 2	2,1	10,2	20
n-Propylalkohol	1, 2, 1, 1/2, 2, 1	1,3	22,6	20
p-Isobutylalkohol	1, 1/2, 1, 1/2, 2, 1, 2	1,1	39,3	19
Isoamylalkohol	sehr klein	—	43,4	20
Glyzerin	nicht mehr wahrnehmbar	—	8304	20

Vor jedem Versuche wurden alle Gasblasen aus der Küvette und dem Kapillarrohr sorgfältig entfernt. Dies ist notwendig, um nicht durch die von den unvermeidlichen Bewegungen der Gasblasen verursachte Strömungen gestört zu werden. Die Temperatur der Lösung wurde mit einem in die Küvette eingeführten Thermoelement galvanometrisch abgelesen.

Obgleich die untersuchten Platinsolen Teilchen sehr verschiedener Grösse enthielten, waren die Grenzwerte der Teilchengrösse bei den verwendeten Flüssigkeiten annähernd die gleichen und von einer mittleren Grösse von 40 bis 50 $\mu\mu$ [1]).

Werden die Amplituden als Ordinaten in ein Diagramm eingelegt, deren Abscissen die innere Reibung des Lösungsmittels darstellen, so erhält man eine Kurve hyperbolischer Form (siehe Fig. 325).

Mit steigender Viskosität nähert sich die Amplitude dem Wert Null, d. h. die Bewegung hört auf. Ob die Amplitude mit abnehmender Viskosität immer höhere Werte, bis $A = \infty$ annimmt, d. h. in eine Translationsbewegung übergeht oder die Ordinatenachse bei einem endlichen Wert der Viskosität erreicht, lässt sich nicht sagen.

Mit abnehmender Teilchengrösse nimmt die Weglänge, wie es aus folgender Versuchsreihe (Tabelle 2) mit Calciumsolen zu ersehen ist, zu.

Tabelle 2.
$t = 17^0$ C.

Lösungsmittel	Mittlere $2A$ in μ	Maximale $2A$ in μ	$\eta \cdot 10^3$
Aethyläther	8 — 9	12 — 14	2,4
Aethylacetat	4 — 5	6 — 8	4,7
Chloroform	2 — 3	4 — 6	5,8
Aethylalkohol	0,5 — 2	2 — 3	12,7
Isobutylalkohol	0 — 0	0,3 — 0,7	40,0

1) Vergl. **Zsigmondy**, Zur Erkenntnis der Kolloïde, S. 147.

Ein Calciumisobutylalkosol wurde im Verhältnis $1/10$ mit Aethyläther, Aethylacetat, Chloroform und Aethylalkohol verdünnt und die Amplituden in der erwähnten Weise geschätzt. Es erwies sich, dass die kleinsten, an der Grenze der Sichtbarkeit bei Bogenlicht liegenden Teilchen grössere Amplituden besassen als die helleren, d. h. grösseren Teilchen.

In dem Amplitud-Viskositätsdiagramm (Fig. 326) sind keine Korrektionen in der Viskosität des Lösungsmittels für den anwesenden Isobutylalkohol eingeführt, da ja die Versuchsfehler hier diese Korrektion überschreiten.

Die Viskosität ist von der Temperatur in hohem Grade abhängig, und es würde also von Interesse sein, Amplitudbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen auszuführen. Ich habe auch konstatieren können, dass die Weglänge mit steigender Temperatur im geforderten Verhältnis zunimmt, die Beobachtungen werden aber durch die in diesem Falle auftretenden Wärmeströmungen sehr erschwert und die Werte entsprechend ungenau, so dass ich auf die Angabe von Zahlen verzichte.

Unter den Metallorganosolen scheinen die der Alkalimetalle eine besondere Stellung einzunehmen — sie zeigen nämlich im Gegensatz zu den übrigen prachtvolle Färbungen [1]). Um zu sehen, ob der Grund dieses abweichenden Verhaltens in besonderen Eigenschaften der Teilchen hinsichtlich Grösse und Bewegung zu finden wäre, habe ich das Natriumäthylätherosol ultramikroskopisch untersucht. Da dieses sehr instabil und gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff ausserordentlich empfindlich ist, braucht es eine besondere Vorrichtung, um ultramikroskopische Beobachtungen damit ausführen zu können. Ich werde die von mir benutzte Anordnung (siehe Fig. 327, 328 und 329) zunächst beschreiben.

Fig. 325.

Fig. 326.

In der einen Oeffnung eines doppeltubulierten Rundkolbens von etwa 1 Liter Inhalt wird ein „Zerstäubungsrohr" von der von mir angegebenen Form [1]) eingesetzt. Den anderen Tubulus verschliesst man mit einem Kautschukstöpsel, durch den ein Glasrohr geführt ist. In das Zerstäubungsrohr wird durch dessen oberen verengten Teil noch ein feines Glasrohr bis zu einem Abstande von 5 bis 10 cm vom Boden eingeschoben und mit Kautschukligatur abgedichtet (Fig. 327). Nachdem der Kolben mit reinem Aether und Natriumdraht, sowie das Zerstäubungsrohr mit Natriumstückchen

1) The Svedberg, l. c.

1) The Svedberg, l. c.

in angegebener Weise[1]) beschickt worden sind, verbindet man B mit der Ultramikroskopküvette und A mit dem Wasserstoffapparat[1]), und leitet reinen, trockenen Wasserstoff etwa 5 Stunden durch den Zerstäubungsapparat und die Küvette. Dann werden die Verbindungen bei B und A schnell gewechselt, so dass die Küvette mit dem Rohre F kommuniziert; der Wasserstoffapparat wird mit B und die Platinelektroden des Zerstäubungsrohres mit einer Elektrizitätsquelle, die hochgespannte oscillatorische Ströme liefert (Induktorium mit Sekundärkondensator), verbunden. Die Anordnung ist jetzt gebrauchsfertig. Wird das Induktorium in Tätigkeit gesetzt, so beginnt die Kolloïdbildung. Das Rohr F verschiebt man derart, dass die untere Oeffnung desselben sich etwas oberhalb der

Fig. 327.

Natriumschicht, aber unter der Flüssigkeitsoberfläche, befindet. Beim Oeffnen des Quetschhahnes am Abflussschlauch der Küvette wird das gebildete Kolloïd vom Wasserstoffdruck aufgepresst und durch die Küvette geführt. Reguliert man die Zerstäubung bis zu einem passenden Grade, so wird man im stande sein, durch Oeffnen und Schliessen des Quetschhahnes die kolloïdale Lösung in der Küvette beliebig oft zu erneuern, und es gelingt so in der Tat, das frische purpurfarbene Natriumkolloïd der ultramikroskopischen Beobachtung zugänglich zu machen.

Das Bild im Ultramikroskop bietet einen sehr schönen Anblick. Einzelne grössere Partikel sind glänzend blau oder violett, die Hauptmasse der Teilchen aber rosafarben und in überaus lebhafter Bewegung begriffen. Die Amplitudbestimmungen ergaben Werte von 4 bis 10 μ. In ganz frischer Lösung konnten sogar einzelne Partikeln an der Grenze der Sichtbarkeit mit einer Amplitude von 20 μ wahrgenommen werden. Diese Werte stehen also der Hauptsache nach mit den bei dem Calciumäthylätherosole gemachten Erfahrungen in guter Uebereinstimmung. Die Teilchengrössen — aus der Helligkeit beurteilt — sind auch von derselben Grössenordnung wie diejenige des Platins und des Calciums. Das abweichende Verhalten der Alkalimetalle lässt sich also durch die Grössenverhältnisse und die Bewegungen der Teilchen nicht erklären.

1) The Svedberg, l. c.

Bestimmung der Schwingungszeit und der mittleren absoluten Geschwindigkeit.

Durch Schätzung der Wellenlänge bei der Bewegung der Teilchen und Bestimmung der Translationsgeschwindigkeit lässt sich die Schwingungszeit und, wenn die Amplitude bekannt ist, die mittlere absolute Geschwindigkeit berechnen. Die Wellenlängen bei verschiedenen Geschwindigkeiten und in verschiedenen Flüssigkeiten wurden mit Hilfe der Okularskala geschätzt. Die Translationsgeschwindigkeit wurde folgenderweise bestimmt: Die Flüssigkeit strömt mit konstanter Geschwindigkeit durch die Küvette und fliesst am Ende des Kapillarrohres tropfenweise ab. Es wurde nun bei jeder Schätzung der Wellenlänge die Durchflusszeit für 10 Tropfen bestimmt. Durch Wiegen einer grösseren Zahl (100 bis 200) Tropfen aus demselben Kapillarrohre bei gleicher Temperatur konnte für jede Flüssigkeit das Tropfengewicht festgestellt werden und also die in der Zeiteinheit durch die Küvette fliessende Masse. Ist das Volumgewicht bekannt, so findet man daraus das Volumen. Es erübrigt nur, den Querschnitt der Küvette an der Beobachtungsstelle zu bestimmen, um durch Division des in der Zeiteinheit durchgeflossenen Volumens mit dem Querschnitt die Geschwindigkeit zu erhalten. Für den Küvettenquerschnitt wurden in zwei Bestimmungen folgende Werte gefunden: Ermittelt wurde die Masse (m) einer 0,35 cm langen Wassersäule (v) (= Länge des gleichförmigen Raumes hinter den Quarzfenstern), erstens durch Wiegen, zweitens durch Zählung der Tropfenzahl, die dieselbe Säule beim Passieren eines Kapillarrohres von bekannten Konstanten lieferte. Die Bestimmungen ergaben:

1. $M = 0{,}0530$ g,
$\because v = 0{,}0530$ ccm, $l = 0{,}35$ cm.
$\because q = 0{,}152$ qcm.

2. Tropfenzahl $= 6{,}5$,
Tropfengewicht $= 0{,}00986$ g,
$\therefore m = 0{,}0520$ g,
$v = 0{,}0520$ „
$\therefore q = 0{,}149$ qcm,
$q_{med.} = 0{,}150$ qcm.

Fig. 328.

Wenn
λ die Wellenlänge in μ,
T die Durchflusszeit für zehn Tropfen in Sekunden,
M die durchgeflossene Masse in Gramm,
S das Volumgewicht der Flüssigkeit,
q den Querschnitt der Küvette in Quadratcentimer,
t die Temperatur in Celsiusgraden,
H die Translationsgeschwindigkeit in Centimeter/Sekunden,
τ die vollständige Schwingungszeit in Sekunden,
h die mittlere absolute Geschwindigkeit in Centimeter/Sekunden

bedeuten, so wird

$$\tau = \frac{\lambda}{H}, \qquad H = \frac{M}{q \cdot S \cdot T},$$

$$\therefore \tau = \frac{\lambda \cdot q \cdot T \cdot S}{M}, \qquad h = \frac{4A}{\tau}.$$

Das Resultat ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Lösungsmittel	λ	$\lambda_{med.}$	T	S	M	τ	$\tau_{med.}$	$4A$	$h \cdot 10^2$	t^0
Aceton	4, 5, 6, 6, 5	5,2	21	0,792	0,0393	0,035	0,032	12,4	3,9	18
	7, 6, 7, 6, 5, 7, 6	6,3	16	—	—	0,032	—	—	—	—
	5, 6, 6, 7, 5, 6	5,8	19	—	—	0,035	—	—	—	—
	6, 6, 5, 7, 6, 5	5,8	15	—	—	0,028	—	—	—	—
	7, 8, 8, 7, 6, 8, 7	7,3	13	—	—	0,031	—	—	—	—
Aethylacetat	4, 5, 5, 6, 5, 4, 5	4,9	16	0,905	0,0389	0,027	0,028	7,8	2,8	19
	6, 6, 7, 5, 6, 5, 6	5,9	14	—	—	0,029	—	—	—	—
Amylacetat	5, 6, 5, 5, 4, 6, 5, 5, 4	5,0	15	0,857	0,0391	0,025	0,026	5,8	2,2	18
	6, 7, 6, 8, 7, 6, 7	6,4	12	—	—	0,027	—	—	—	—
Wasser	4, 3, 5, 4, 4, 3	3,8	22	0,998	0,0986	0,013	0,013	4,2	3,2	20
	3, 4, 4, 5, 3, 3	3,7	22	—	—	0,013	0,013	—	—	—
n-Propylalkohol	3, 4, 2, 3, 5, 4	3,5	17	0,807	0,0957	0,009	0,009	2,6	2,9	20
	3, 3, 2, 1, 2, 3	2,3	22	—	—	0,008	—	—	—	—

Fig. 329.

Besprechung der Resultate, Zusammenfassung.

Die Resultate geben einige neue Anhaltspunkte bei der Beurteilung der sonderbaren Eigenbewegung der Kolloïdteilchen. Die Schwingungszeit wird bei abnehmender Amplitude immer kleiner, während die mittlere Geschwindigkeit fast konstant ist. Wenn die Eigenbewegung oscillatorischer Natur wäre, müsste ein derartiges Verhältnis sehr befremden. Wir dürfen also den Schluss ziehen, dass die Bewegung nicht von sogen. quasielastischen Kräften erzeugt wird. Um elektrische Kräfte kann es sich auch kaum handeln, da die gefundenen absoluten Geschwindigkeiten $(2 - 4) \cdot 10^{-2}$ cm/Sek. etwa hundertmal so gross sind als die bei der elek-

trischen Wanderung der Kolloïdteilchen von Cotton et Mouton[1]), Burton[2]) und anderen gefundenen Werte $(2-4)\cdot 10^{-4}$ cm/Sek. bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Centimeter. Es würden sehr grosse elektrische Kräfte erforderlich sein, um den Teilchen Geschwindigkeiten von $(2-4)\cdot 10^{-2}$ cm/Sek. zu erteilen. Bei Untersuchungen über die Brownschen Bewegungen hat Ramsay gefunden (siehe Literaturverzeichnis Nr. 7), dass bei Teilchen von $2{,}8\cdot 10^{-12}$ g die Geschwindigkeit $1{,}4\cdot 10^{-4}$ cm/Sek. beträgt. Die Platinteilchen in den von mir untersuchten Solen sind von der Grösse $2{,}5\cdot 10^{-15}$ g, die gefundene Geschwindigkeit war $(2-4)\cdot 10^{-2}$ cm/Sek. Die Masse der Teilchen ist also hier etwa tausendmal kleiner, die Geschwindigkeit hundertmal grösser.

An diese Zahlen möchte ich folgende Betrachtung anschliessen.

Setzen wir:

$2{,}8\cdot 10^{-12} = m_1$ (Masse der Teilchen bei Ramsays Messungen),

$2{,}5\cdot 10^{-15} = m_2$ (Masse der Teilchen bei meinen Messungen),

$1{,}95\cdot 10^{-22} = m_3$ (Masse eines Platinmoleküls nach der kinetischen Theorie).

$1{,}4\cdot 10^{-4} = h_1$ (die Geschwindigkeit der Teilchen nach Ramsay),

$3\cdot 10^{-2} = h_2$ (die Geschwindigkeit der Teilchen nach mir),

h_3 (die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls)

und nehmen wir an, dass bei Verkleinerung der Masse der Teilchen die Geschwindigkeit in jedem Massenintervall, das gleich $(m_2 - m_1)$ ist, gleich viel zunimmt wie im Intervall $(m_2 - m_1)$. Nach den Erfahrungen bei grösseren Teilchen wissen wir, dass die Geschwindigkeitszunahme bei gleich grossen Massenintervallen mit abnehmender Teilchengrösse eher zunimmt als abnimmt, so dass die Geschwindigkeit nicht nur als Funktion der Grösse des Intervalls, sondern auch als Funktion der Lage desselben, und zwar mit negativem Differentialquotient, zu betrachten ist. Berechnen wir unter dieser Annahme die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls, so erhalten wir einen Wert, der sicherlich nicht zu gross, aller Wahrscheinlichkeit nach aber zu klein ausfallen wird, d. h. es ergibt sich eine untere Grenze für die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls.

Es ist also

$$\frac{m_3}{m_1} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^x, \qquad \frac{h_3}{h_1} = \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^x,$$

$$\because x = \frac{\log m_3 - \log m_1}{\log m_2 - \log m^{3}},$$

$$\because h_3 = h_1 \cdot \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^{\frac{\log m_3 - \log m_1}{\log m_2 - \log m_1}}$$

und folglich:

$$h_3 = 7{,}6\cdot 10^{8} \text{ cm/Sek.}$$

Nach der kinetischen Theorie ist die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls bei derselben Temperatur (18° C.):

$$h_3' = 19{,}2\cdot 10^{8} \text{ cm/Sek.}$$

Die Uebereinstimmung ist ganz überraschend gut. Es ist also recht wahrscheinlich, dass die Eigenbewegung der Kolloïdteilchen in der Tat als eine Aeusserung der allgemeinen Molekularbewegung der Materie zu betrachten ist.

Allerdings bin ich mir der Einwände, die gegen das von mir benutzte Extrapolationsverfahren bei mangelhaftem Beobachtungsmaterial zur Geltung gebracht werden können, völlig bewusst. Da jedoch meines Erachtens die Sache von recht grossem Interesse ist, habe ich diese Berechnung nicht unerwähnt lassen wollen. Uebrigens hoffe ich, im stande zu sein, weitere Versuche zur Ermittelung der Geschwindigkeiten bei verschiedenen Teilchengrössen ein und desselben Stoffes anzustellen, um dann eine genauere Berechnung der wahren Geschwindigkeiten der Moleküle ausführen zu können.

1. Es wurde eine Vorrichtung zur quantitativen Untersuchung der Eigenbewegung der Kolloïdteilchen angegeben.

2. Es wurde die Abhängigkeit der Amplitude dieser Eigenbewegung von der Viskosität des Lösungsmittels untersucht. Die graphische Darstellung ergab eine Kurve hyperbolischer Form.

3. Es wurde eine Vorrichtung zur ultramikroskopischen Untersuchung kolloïdaler Natriumlösungen beschrieben und die Amplituden der Eigenbewegung bestimmt.

4. Es wurde die Schwingungszeit für die Eigenbewegung der Kolloïdteilchen durch Schätzung der Wellenlänge und Bestimmung der Translationsgeschwindigkeit ermittelt und daraus die mittlere absolute Geschwindigkeit berechnet. Letztere erwies sich in Lösungsmitteln sehr verschiedener Natur als annähernd konstant $= (2-4)\cdot 10^{-2}$ cm/Sek., während die Schwingungszeit mit abnehmender Amplitude immer kleiner wird.

5. Es wurde mit Hilfe einer Geschwindigkeitsbestimmung bei grösseren Teilchen (ausgeführt von Ramsay) eine untere Grenze für die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls berechnet. Es ergab sich

$$7{,}6\cdot 10^{8} \text{ cm/Sek.}$$

[1]) Cotton et Monton, Compt. rend. **138**, 1692 (1904). Vergl. auch J. Duclaux, Thèse de Doctorat, Paris, 22. juin 1904.

[2]) Burton, Phil. Mag. [6] **64**, 425 (April 1906).

Die kinetische Theorie findet für die mittlere Geschwindigkeit

$19{,}2 \cdot 10^3$ cm/Sek.

Schliesslich ist es mir ein Bedürfnis, dem Direktor des hiesigen chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. O. Widman, für das grosse Entgegenkommen, mit dem er die Hilfsmittel des Instituts zu meiner Verfügung stellte, und für das freundliche Interesse, das er stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank zu sagen; auch Herrn Privatdozent Dr. C. Benedicks fühle ich mich für vielseitige Unterstützung mit Rat und Tat zu besonderem Danke verpflichtet. Die photographischen Aufnahmen wurden von den Herren phil. cand. A. Odençrants und cand. J. Nordlund ausgeführt, wofür ich auch hier bestens danke.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, September-Oktober 1906.

(Eingegangen: 24. Oktober.)

BESTIMMUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT DES JOD-, BROM- UND CHLORKALIUMS IN ÄTHYL- UND METHYLALKOHOL.

Von *David Stenquist.*

Die Untersuchungen, welche die elektrische Leitfähigkeit der Salze in anderen Lösungsmitteln als Wasser behandeln und die vor dem Jahre 1900 ausgeführt sind, sind von Lincoln in Transactions of the Wisconsin Academy of sciences, arts and letters, Vol. XII, part. II (1900), zusammengestellt worden. Die vorliegende Untersuchung ist in den Jahren 1900 und 1901 im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule unter der Leitung des Vorstehers, Lektor Dr. Wilhelm Palmaer, ausgeführt. Seit dem Jahre 1900 haben Koppel [1]), Carrara und Levi [2]), Jones und Lindsay [3]) und Kraus [4]) die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Aethyl- und Methylalkohol untersucht.

Fig. 330. Fig. 331.

Das Jodkalium, das Bromkalium, das Chlorkalium und der Methylalkohol waren von Kahlbaum bezogen. Die Salze, deren Reinheit garantiert war, wurden ohne weitere Behandlung benutzt. Der Methylalkohol wurde in der Weise gereinigt, dass er während einer Woche über ungelöschtem Kalke stehen gelassen wurde, wonach er abdestilliert wurde. Der benutzte Aethylalkohol war vom Vorrate des Laboratoriums und enthielt Aethyläther. Nachdem der Aether abdestilliert worden war, wurde der Aethylalkohol ebenso wie der Methylalkohol behandelt. Der höchste Wert der Leitfähigkeit des Aethylalkohols war 0,00000036 bei 0^0, der höchste Wert der Leitfähigkeit des Methylalkohols 0,0000028. Zuerst wurde eine 0,002 Normallösung in der Weise zubereitet, dass $\frac{39{,}15 + 126{,}85}{2 \cdot 500}$ g Jodkalium abgewogen und in einen 500 ccm-Kolben gebracht wurden. Darauf wurde der Kolben bei Zimmertemperatur mit Alkohol gefüllt und in einen Schüttelapparat hineingestellt. Als das Salz vollständig gelöst war, wurde der Kolben in ein grösseres, mit zerhacktem Eise gefülltes Gefäss gesetzt. Der Kolben wurde jetzt allmählich mit mehr Alkohol bis zur Marke gefüllt, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 0^0 angenommen hatte. Darauf wurde eine 0,001 Normallösung in der Weise zubereitet, dass 100 ccm 0,002 Normallösung von 0^0 auf einen 200 ccm-Kolben gegossen wurde, welcher in Eis gesetzt wurde und zur Marke mit Alkohol in der soeben angegebenen Weise gefüllt.

Dann wurde eine 0,0005 Normallösung von der 0,001 normalen gleicherweise zubereitet. In einigen Fällen wurde auch die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bestimmt. Durch wiederholte Bestimmungen der Leitfähigkeit wurde ermittelt, wann Sättigung eingetreten war. Bei den elektrischen Messungen, die mit Wheatstones Brücke und Telephon ausgeführt sind, habe ich den Vorschriften in Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, gefolgt. Die Fehler in Brücke und Widerstandssatz wurden bestimmt, erreichten aber nicht die Grösse übriger Versuchsfehler. Zwei verschiedene Typen von Widerstandsgefässen wurden benutzt. Ihr Aussehen im Durchschnitt ergibt sich aus den Abbildungen (Fig. 330 u. 331). Bei dem Typus A (Fig. 330) bestanden die Elektroden aus zwei kleinen Platincylindern, welche, der eine über dem anderen, an einem Glasrohr mit einem Diameter von 5 mm befestigt waren. Bei dem Typus B (Fig. 331) bestanden die Elektroden aus zwei konzentrischen Platinblechen, 4 cm hoch. An den Elektroden, die platiniert waren, waren Platindrähte geschweisst, die in kleinen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhren endeten. Das erste Gefäss (Typus A, Fig. 330)

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 28, 461 (1901).
2) Gazz. chim. 32 [II], 36 (1902).
3) Americ. chem. Journ. 28, 329 (1902).
4) Phys. Rev. 18, 40 (1904).

wurde bei der Benutzung in dem Elektrolyten so tief eingesetzt, dass das Widerstandsgefäss selbst völlig und das schmale Seitenrohr zum Teil gefüllt wurden. Durch das Seitenrohr wurde der Vorteil gewonnen, dass die Kapazität des Gefässes von der Einsenkungstiefe unabhängig war, wie dies durch besondere Messungen konstatiert wurde. Für gewöhnlich wird statt eines Rohres nur ein seitliches Loch angebracht, wodurch aber, wie ich mich überzeugt habe, die Kapazität je nach der Tiefe des Eintauchens etwas schwankt. Das zweite Gefäss (Typus B, Fig. 331) wurde mit dem Elektrolyten bis zum Pfropfen gefüllt. Für den Leitungswiderstand der Platindrähte wurde Korrektion angebracht. Das Gefäss von Typus A (Fig. 330) hatte die Kapazität 0,3140. Von Typus B (Fig. 331) wurden zwei Gefässe benutzt. Das eine hatte die Kapazität 0,02489, das andere 0,01781. Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen 1 bis 6 enthalten. Die Buchstaben haben folgende Bedeutung: η ist die Anzahl der Grammäquivalente per Kubikcentimeter Lösung, $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit, in einer Einheit ausgedrückt, die aus einem Centimeterwürfel mit dem Widerstande eines Ohms besteht, und t ist die Temperatur.

Tabelle 1.
Jodkalium in Aethylalkohol.

$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$	$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	128,1	0,002	0	492,1
0,000 5	0	130,1	0,002	0	490,1
0,000 5	0	129,2	0,002	0	494,2
0,000 5	**0**	**129,1**	0,002	0	493,3
0,000 492	16,82	186,0	**0,002**	**0**	**492,8**
0,000 490	19,80	198,1	0,001 97	15,30	687,0
0,000 5	**18,00**	**190,0**	0,001 97	15,70	691,2
0,001	0	253,9	0,001 97	15,72	691,2
0,001	0	253,9	0,001 96	16,20	697,4
0,001	0	252,2	0,001 96	17,70	717,2
0,001	**0**	**253,3**	0,001 96	17,72	717,2
0,000 984	16,20	362,1	0,001 96	18,50	731,1
0,000 983	17,40	372,9	0,001 96	18,70	731,0
0,000 980	18,90	383,7	0,001 96	19,10	743,0
0,001	**18,00**	**385,0**	**0,002**	**18,00**	**736,0**
0,002	0	494,4	*0,125	0	17 900,0

Tabelle 2.
Bromkalium in Aethylalkohol.

$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$	$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	124,5	0,000 982	18,0	354,8
0,000 5	0	124,7	0,000 982	18,0	353,2
0,000 5	0	125,8	**0,001**	**18,0**	**360,0**
0,000 5	**0**	**125,0**	0,002	0	460,6
0,000 491	18,0	180,1	0,002	0	465,3
0,000 491	18,0	181,2	0,002	0	460,2
0,000 491	18,0	183,0	**0,002**	**0**	**462,0**
0,000 5	**18,0**	**186,0**	0,001 96	18,0	662,7
0,001	0	243,3	0,001 96	18,0	662,5
0,001	0	145,6	0,001 96	18,0	668,2
0,001	**0**	**244,4**	**0,002**	**18,0**	**676,0**
0,000 982	18,0	353,8	*0,014	0	2407,0

Tabelle 3.
Chlorkalium in Aethylalkohol.

$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$	$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	116,5	0,000 984	15,90	318,5
0,000 5	0	113,8	0,000 982	18,25	334,8
0,000 5	0	113,3	**0,001**	**18,00**	**345,0**
0,000 5	**0**	**114,5**	0,002	0	429,8
0,000 492	16,43	165,1	0,002	0	429,2
0,000 491	18,10	172,6	0,002	0	423,9
0,000 5	**18,00**	**183,0**	0,002	0	425,5
0,001	0	225,2	0,002	0	418,2
0,001	0	225,9	**0,002**	**0**	**425,2**
0,001	0	219,9	0,001 96	17,82	632,3
0,001	0	229,1	0,001 96	18,90	645,5
0,001	0	229,7	**0,002**	**18,00**	**648,0**
0,001	**0**	**226,9**			

Tabelle 4.
Jodkalium in Methylalkohol.

$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$	$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	351,5	0,000 979 0	17,65	884,0
0,000 5	0	355,6	0,000 978 5	18,10	887,9
0,000 5	**0**	**353,5**	0,000 978 5	18,11	888,5
0,000 490	16,58	455,6	**0,001**	**18,00**	**887,0**
0,000 490	16,60	443,6	0,002	0	1303
0,000 489	17,30	450,5	0,002	0	1339
0,000 489	18,10	443,7	0,002	0	1292
0,000 489	18,52	477,4	**0,002**	**0**	**1310**
0,000 5	**18,00**	**460,0**	0,001 959	17,20	1659
0,001	0	673,6	0,001 957	17,98	1691
0,001	0	660,4	0,001 957	18,10	1684
0,001	0	660,0	0,001 957	18,30	1697
0,001	**0**	**665,0**	0,001 956	19,20	1712
0,000 980 8	16,32	860,0	**0,002**	**18,00**	**1686**

Tabelle 5.
Bromkalium in Methylalkohol.

$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$	$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	323	0,000 98	16,92	803
0,000 5	0	338	0,000 98	18,32	807
0,000 5	0	341	**0,001**	**18,00**	**830**
0,000 5	0	336	0,002	0	1 287
0,000 5	0	363	0,002	0	1 209
0,000 5	**0**	**340**	0,002	0	1 206
0,000 489 3	17,98	435	0,002	0	1 289
0,000 489 3	18,00	415	**0,002**	**0**	**1 248**
0,000 489 0	13,53	465	0,001 959	17,12	1 522
0,000 5	**18,00**	**430**	0,001 957	17,80	1 661
0,001	0	648	0,001 957	18,18	1 665
0,001	0	634	0,001 955	19,31	1 557
0,001	0	656	**0,002**	**18,00**	**1 640**
0,001	0	642	0,1	0	405 600
0,001	**0**	**645**	*0,115	0	441 000

Tabelle 6.
Chlorkalium in Methylalkohol.

$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$	$1000\,\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	318	0,000 979	18,20	805
0,000 490	17,20	414	**0,001**	**18,00**	**818**
0,000 489	18,00	418	0,002	0	1 159
0,000 5	**18,00**	**420**	0,002	0	1 138
0,001	0	620	**0,002**	**0**	**1 148**
0,000 979	17,60	799	*0,052 5	0	20 550
0,000 979	17,70	802	*0,052 5	0	20 590

* bezeichnet gesättigte Lösung. Durchschnittszahlen und berechnete Werte sind fett gedruckt.

Als Beispiel der Berechnungsmethode wird die Berechnung der Leitfähigkeit des Jodkaliums in Aethylalkohol vollständig wiedergegeben. Alle Lösungen wurden, wie vorher genannt ist, bei 0^0 dargestellt. Die Messungen aber wurden auch bei einer Temperatur von etwa 18^0 ausgeführt. Eine Lösung, die z. B. 0,001 normal bei 0^0 ist, besitzt natürlich bei höherer Temperatur nicht mehr genau dieselbe Normalität. Bei Wasserlösungen spielt dies Verhältnis gar keine Rolle wegen des geringen Ausdehnungskoëffizienten des Wassers. Ganz anders wird das Verhältnis bei Alkohollösungen, weil der Aethylalkohol einen Ausdehnungskoëffizient = 0,0010 und der Methylalkohol einen = 0,0012 aufweisen. Mit Benutzung dieser Ziffern ist die Normalität in jedem besonderen Falle berechnet worden. Die Werte der Leitfähigkeiten wurden in folgender Weise behandelt: Die Durchschnittszahlen wurden bei jeder besonderen Verdünnung und Temperatur genommen und wurden in einem Koordinatensystem mit der spezifischen Leitfähigkeit als Ordinate und Temperatur als Abscisse eingetragen. Aus der so aufgezeichneten Kurve bekommt man x = 0,0000191 bei 18^0 für $1000\,\eta = \frac{0{,}0005}{1 + 18 \cdot 0{,}001} = 0{,}000491$. Des weiteren bekommt man x = 0,0000377 bei 18^0 für $1000\,\eta = \frac{0{,}001}{1 + 18 \cdot 0{,}001} = 0{,}000982$ und x = 0,0000721 bei 18^0 für $1000\,\eta = \frac{0{,}0002}{1 + 18 \cdot 0{,}001} = 0{,}00796$. Mit Benutzung der drei so gewonnenen Werte wird eine Kurve mit der spezifischen Leitfähigkeit bei 18^0 als Ordinate und die Konzentration als Abscisse gezeichnet. Aus dieser neuen Kurve bekommt man folgende Werte:

$$1000\,\eta = 0{,}0005, \quad x = 0{,}0000190,$$
$$= 0{,}001, \quad = 0{,}0000385,$$
$$= 0{,}002. \quad = 0{,}000736.$$

Die folgende Tabelle 7 enthält die Resultate für die ungesättigten Lösungen. In dieser ist die äquivalente Leitfähigkeit $\varLambda$ angegeben. C ist der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit auf den Wert von $\varLambda$ bei 0^0 bezogen.

Tabelle 7.

	$1000\,\eta$	Aethylalkohol			Methylalkohol		
		Λ		C	Λ		C
		Temp. $= 0^0$	Temp. $= 18^0$		Temp. $= 0^0$	Temp. $= 18^0$	
KJ	0,0005	25,82	39,0	0,0273	70,7	92,0	0,0168
	0,001	25,33	38,5	0,0271	66,5	88,7	0,0188
	0,002	24,64	36,8	0,0257	65,5	84,3	0,0159
KBr	0,0005	25,00	37,2	0,0271	68,0	86,0	0,0147
	0,001	24,44	36,0	0,0264	64,5	83,0	0,0159
	0,002	23,10	33,8	0,0256	62,4	82,0	0,0175
KCl	0,0005	22,90	36,6	0,0332	63,6	84,0	0,0135
	0,001	22,59	34,5	0,0292	62,0	81,0	0,0130
	0,002	21,26	32,4	0,0293	57,4	—	—

In folgender Tabelle 8 bedeutet $1000\,\eta$ die Löslichkeit des Salzes, $\varLambda$ die äquivalente Leitfähigkeit der gesättigten Lösung, $\varLambda_\infty$ die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und $\left(1 - \frac{\varLambda}{\varLambda_\infty}\right) \cdot 1000\,\eta$ die Konzentration des undissociierten Salzes in gesättigter Lösung. $\varLambda_\infty$ bekommt man in der Weise, dass man eine Kurve mit $1000\,\eta$ als Abscisse und $\varLambda$ als Ordinate aufzeichnet. Die Ordinate für $1000\,\eta = 0$ ist $\varLambda_\infty$. Alle Werte beziehen sich auf die Temperatur 0^0.

Tabelle 8.

	$1000\,\eta$	Λ	Λ_∞	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) 1000\,\eta$
KJ in Aethylalkohol . .	0,125	14,3	25,5	0,56	0,055
KBr in Aethylalkohol . .	0,014	17,2	26,4	0,65	0,005

Für KBr und KCl in Methylalkohol habe ich eine ähnliche Rechnung deswegen nicht ausgeführt, weil die gewonnenen Werte der Leitfähigkeit für diese Lösungen für eine sichere Bestimmung von Λ_∞ nicht ausreichen.

(Eingegangen: 23. Oktober.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZUM VERBOT DES GELBEN PHOSPHORS.

Untersuchungen über roten Phosphor.

Von Dr. *A. Siemens*.

(Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. 24, Heft 2[1]).)

Als Brand im Jahre 1669 die ersten winzigen Mengen Phosphor gewann und bald der Ruhm des wunderbaren neuen Elementes, aus dem Kunkel „leuchtende Wunderpilulen" herzustellen verstand, durch alle Lande scholl, konnte niemand ahnen, dass diesem viel verheissenden Sprössling der Chemie nur ein Achilles-Dasein

1) Auch separat bei Julius Springer, Berlin 1905. Preis 2 Mk.

beschieden sein sollte und dass er sich ausserdem als der grösste Taugenichts unter unsern 70, im allgemeinen recht gut gearteten Elementen erweisen würde. Aber seine Untugenden arteten im Laufe der Zeit dermassen aus, dass er mit den Staatsregierungen des 19. Jahrhunderts arg in Konflikt geriet und im beginnenden 20. Jahrhundert dem Henkersbeil endgültig verfallen ist. Seine ausserordentliche Giftigkeit, die bei Verbrechern und Selbstmördern in hohem Ansehen stand, führte in der Industrie zu schweren Schädigungen, zu einer der schrecklichsten Gewerbekrankheiten, der Nekrose, und hat seine vielen brauchbaren Eigenschaften völlig in den Schatten gestellt. Nach dem Beispiel mehrerer Länder hat auch das Deutsche Reich ihn im Jahre 1903 in Acht und Bann getan und gesetzlich verordnet, dass gelber Phosphor in der Zündholzindustrie, seinem Hauptverwendungsgebiet, mit Beginn des Jahres 1907 nicht mehr zur Verarbeitung gelangen darf. Da nach dem Gesetz gelber Phosphor bei der Herstellung von Zündwaren völlig ausgeschlossen werden soll, so müssen sein harmloserer Doppelgänger, der rote Phosphor, und dessen Abkömmlinge, die Schwefelphosphorverbindungen, welche beide in der Zündholzindustrie zu allererst als Ersatz des gelben Phosphors in Betracht kommen, vor ihrer Verarbeitung zu Zündmassen darauf geprüft werden, ob sie frei von gelbem Phosphor sind.

Im Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes wurden deshalb Untersuchungen vorgenommen, die bezweckten, zunächst beim roten Phosphor eine Methode ausfindig zu machen, nach der dieser in leicht auszuführender Weise auf einen Gehalt an giftigem gelben Phosphor geprüft werden kann. Ferner war eine interessante Frage zu entscheiden, die technischerseits aufgeworfen worden war: Danach soll nämlich all die Mühe und Sorgfalt, mit der der gelbe garstige Geselle bei seiner Umwandlung in den ungiftigen roten Phosphor in den Fabriken behandelt wird, wieder zu schanden werden, sobald er nur kurze Zeit den Händen seiner Lehrmeister entronnen ist, insofern schon eine kurze Fahrt genügen soll, um seine bösartige Natur wieder hervorzukehren: der rote Phosphor soll durch die Erschütterung beim Bahntransport depolymerisiert und demoralisiert werden und sich in gelben Phosphor zurückverwandeln.

Bei Inangriffnahme der ersten Frage lag die Vermutung nahe, dass die altbewährte Mitscherlichsche Probe, die in der forensischen Praxis seit langem zum Nachweis der geringsten Mengen von freiem, giftigem Phosphor benutzt wird, auch hier gute Dienste leisten würde. Jedoch zeigte sich bald, dass diese Probe für den vorliegenden Fall etwas unzuverlässig ist, dass beim roten Phosphor einerseits gewisse Bedingungen eingehalten werden müssen, um eine Leuchterscheinung zu erhalten (z. B. durch Lufteinblasen in das Erhitzungskölbchen), und dass anderseits unter Umständen jeder rote Phosphor, auch solcher, der tage- und wochenlang mit Schwefelkohlenstoff extrahiert ist und daher mit Sicherheit keinen gelben Phosphor enthält, zum Leuchten zu bringen ist (z. B. durch feine Verreibung des roten Phosphors). Allerdings ist die Dauer der Leuchterscheinung hier viel geringer als bei relativ kleinen Mengen von gelbem Phosphor. Die Fähigkeit des roten Phosphors, bei der Temperatur des siedenden Wassers schon eine Leuchterscheinung hervorzurufen, lässt sich ungezwungen dadurch erklären, dass man mit Ewan[1]) und Jungfleisch[2]) bei der Oxydation des Phosphors zunächst die Bildung eines sehr flüchtigen, niederen Phosphoroxyds annimmt, das erst bei seiner weiteren Oxydation, bei der Verbrennung in Luft oder Sauerstoff, zu leuchten vermag. Jungfleisch fand nämlich, dass die Verdampfung des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur viel zu gering ist, um die Leuchterscheinung durch Phosphordampfoxydation zu erklären. Leitete er in einer Glasröhre über Stückchen von gelbem Phosphor einen völlig von Sauerstoff befreiten, trockenen Kohlensäurestrom so langsam, dass derselbe sich mit Phosphordämpfen vollkommen sättigte, so entstand, als das Gas aus einer engen Spitze in die Luft austrat, nur ein kaum wahrnehmbares Glimmen. Sobald er jedoch dem Gasstrom 1 bis 2 % Sauerstoff beimischte, trat sogleich ein intensives Leuchten an der Spitze der Glasröhre ein, während diese selber dunkel blieb. Nach Jungfleischs Annahme entsteht bei der Berührung von Phosphor mit Sauerstoff also zunächst ein leicht flüchtiges, niederes Oxyd. Dieses lässt sich durch einen indifferenten Gasstrom fortleiten, durch Abkühlung auf — 10° aus diesem zu einer weissen Masse kondensieren und nach Erwärmen auf 15° wieder verflüchtigen[3]). Genau dieselben Erscheinungen, die Jungfleisch beim gelben Phosphor erhalten hatte, konnten nun auch beim roten Phosphor beobachtet werden. Während jedoch beim gelben Phosphor Zimmertemperatur für die Bildung des niederen Oxyds genügt, muss der rote Phosphor auf 90° erwärmt werden. Der Unterschied in dem Verhalten des gelben und roten Phosphors ist also durch die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Phosphormodifikationen bedingt. Bei 90° ist die Reaktionsgeschwindigkeit des roten Phos-

1) Chem. News **70**, 90 (1894); Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 315 (1895).

2) Compt. rend. **140**, 444 (1905); vergl. auch Chem.-Zeitung **30**, 263 u. 271 (1906).

3) Vergl. hierzu T. E. Thorpe und A. E. Tutton, Chem. News **61**, 212 (1890).

phors erst so gross, wie die des gelben bei Zimmertemperatur, d. h. nimmt messbare Grössen an. Da also bei der Mitscherlichschen Probe diese für die Oxydation des roten Phosphors günstige Temperatur gerade erreicht ist, so lässt sich diese Methode zur Unterscheidung vom gelben und roten Phosphor nicht eindeutig verwenden.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen und ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Eigenschaft des Phosphors beruht, gewisse Metalle aus ihren wässerigen Salzlösungen zu reduzieren. Die Methode wurde in der Weise ausprobiert, dass Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff oder Benzol von bestimmtem Gehalte mit wässerigen Lösungen von Gold-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzen geschüttelt wurden, deren Konzentration genau bekannt und in weiten Grenzen variiert wurde, wie es auch bei der Phosphorlösung geschah. Es werden dabei die Metalle als solche reduziert, meist in kolloïdalem Zustande, oder Metallphosphide ausgefällt. Die infolge der Reaktion auftretenden sichtbaren Veränderungen der Lösungen bestimmter Zusammensetzung (Auftreten einer gewissen Färbung, Bildung eines gefärbten Niederschlages u. s. w.) wurden im Zusammenhang mit der Konzentration aufgezeichnet und zu Tabellen verarbeitet. Bei immer genau gleicher Arbeitsweise, indem stets bestimmte Mengen, und zwar 1 ccm der Phosphorlösung und des Reagenz zueinander gegeben und geschüttelt wurden, kam man zu übereinstimmenden Resultaten und konnte so schliesslich aus den beobachteten Reaktionserscheinungen mit Hilfe der aufgestellten Tabellen in ihrem Gehalte unbekannte Phosphorlösungen analysieren, wenn man den Gehalt der angewandten Reagenzlösungen kannte. Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode erwies sich für den beabsichtigten Zweck als vollauf genügend. Am geeignetsten zeigten sich von den Metalllösungen Sublimat- und ammoniakalische Silberlösungen, als Lösungsmittel für Phosphor das Benzol.

Indem man dieses Phosphorbestimmungsverfahren zur Prüfung des roten Phosphors auf beigemengten gelben Phosphor verwenden wollte, musste man beachten, dass auch der rote Phosphor eine geringe eigene Löslichkeit besitzt. Nach den Angaben in der Literatur soll diese zwar zu vernachlässigen sein; bauten doch Fresenius und Luck[1]) eine Methode aus, nach der der Gehalt des roten Phosphors an gelbem dadurch bestimmt wird, dass der rote Phosphor mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird und die gelöste Menge Phosphor als gelber in Rechnung kommt. Doch lässt sich leicht feststellen, dass die Löslichkeit des roten Phosphors durchaus nicht vernachlässigt werden darf. Unter Berücksichtigung derselben kam man zu folgendem, mit wenigen Hilfsmitteln schnell ausführbarem Untersuchungsverfahren für roten Phosphor: 5 g roter Phosphor werden in einem Erlenmeyer-Kolben am Rückflusskühler in einem kochenden Wasserbade eine halbe Stunde lang mit 150 ccm Benzol[1]) ausgezogen. Nach dem Erkalten der von dem roten Phosphor abfiltrierten Lösung wird 1 ccm derselben in ein Reagenzglas aus einer Bürette abgelassen, 1 ccm ammoniakalische Silberlösung, die durch Auflösen von 0,1 Mol $AgNO_3$ in normalem NH_3 (spezifisches Gewicht 0,992) erhalten ist, dazu gegeben und nach kräftigem Umschütteln der Lösungen die eingetretene Reaktion beobachtet. Das Auftreten einer rein gelben Färbung innerhalb der ersten halben Stunde — eine blassgelbe wird stets eintreten — kann nun noch nicht als ein Anzeichen dafür angesehen werden, dass gelber Phosphor in dem untersuchten roten Phosphor enthalten ist. Hierauf wird man erst schliessen müssen, wenn eine rötliche oder dunkelbraune Färbung und irgend welcher Niederschlag sofort nach dem Umschütteln entsteht

Die erwähnte Eigenlöslichkeit des roten Phosphors zeigt nach der Beschaffenheit desselben, je nachdem er in einer mehr oder weniger feinen Verteilung vorliegt, kleine Unterschiede. Die geringste Löslichkeit hat das stabile Endprodukt, der kristallisierte, metallisch aussehende rote Phosphor, die amorph erscheinenden, aber noch verhältnismässig dunkelroten Massen sind schon löslicher, und am löslichsten ist der sehr fein verteilte, hellrote, sogen. Schencksche Phosphor. Dieser mehr oder weniger verschiedenen Eigenlöslichkeit des roten Handelsphosphors trägt obige Methode genügend Rechnung. Der Löslichkeit sind nun allerdings der Dampfdruck und die Reaktionsfähigkeit proportional und damit auch wohl die Giftigkeit der verschiedenen Phosphorprodukte. Das wäre im Falle des hellroten, des am meisten löslichen roten Phosphors vielleicht zu bedenken. Doch ist nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen, dass selbst der feinstverteilte rote Phosphor nicht entfernt die Giftigkeit des gelben Phosphors besitzt, da seine Reaktionsfähigkeit die des gelben Phosphors bei weitem nicht erreicht. Die nach obiger Methode zulässige rein gelbe Färbung entspricht übrigens einem Gehalt von 0,3 g löslichen Phosphors in 1 kg rotem Phosphor; und selbst, wenn man diese Menge von löslichem Phosphor völlig auf Rechnung von im roten Phosphor enthaltenen

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 63 (1872).

1) Das verwendete Benzol war von J. D. Riedel, Berlin, als Benzol purum, Siedepunkt 80 bis 81°, bezogen.

gelben setzen würde, so würde die toxikologische Beurteilung dieses angenommenen Gehaltes des roten Phosphors an giftigem gelben keine Bedenken gegen die vorgeschlagene Methode erheben können. Denn die im Deutschen Arzneibuch angegebene grösste Einzelgabe (1 mg) wäre in 3,33 g, die grösste Tagesgabe (3 mg) in 10 g, die kleinste beobachtete tödliche Menge (50 mg)[1]) erst in 166,7 g und die fast sicher tötende Menge (100 mg) in 333,3 g rotem Phosphor enthalten. Die Methode dürfte daher in dieser Beziehung einwandsfrei sein.

Bei der Behandlung der zu zweit gestellten Aufgabe, der Rückverwandlung von rotem in gelben Phosphor, wurden die bislang vorliegenden Untersuchungen über die Umwandlung der beiden Phosphormodifikationen ineinander, also das Phasengleichgewicht zwischen gelbem und rotem Phosphor eingehend erörtert. Es braucht hier nur auf die von Bakhuis-Roozeboom in seinen Heterogenen Gleichgewichten vom Standpunkt der Phasenlehre 1, 168—175 (1901), gegebenen klassischen Ausführungen über das Phasengleichgewicht beim Phosphor verwiesen zu werden. Aus diesen geht hervor, dass nur dann gelber Phosphor sich aus dem roten Phosphor, der stabilen Modifikation, bilden kann, wenn man roten Phosphor verdampft und seinen Dampf plötzlich abkühlt. Da nun der rote Phosphor einen äusserst kleinen Dampfdruck besitzt, der bei 260° noch praktisch gleich Null ist, so muss die Temperatur relativ hoch gesteigert werden, damit sich merkliche Mengen von rotem Phosphor in Dampf verwandeln können.

Dass eine so beträchtliche Erhöhung der Temperatur durch die Erschütterung des roten Phosphors beim Bahntransport, infolge der Reibung der einzelnen Phosphorteilchen aneinander, nicht eintreten kann, erscheint als selbstverständlich. Aber selbst die Hypothese, dass bei starkem, intensivem Schütteln von rotem Phosphor zwischen festen harten Körpern, wie Glasperlen und Granaten, eine solche Temperatursteigerung eintrete, ist unwahrscheinlich und wurde durch den Versuch widerlegt. Das Schütteln erzeugt lediglich eine Verreibung des roten Phosphors in allerkleinste Teilchen, wodurch zwar seine Löslichkeit vergrössert wird, nicht aber gelber Phosphor entsteht. Denn stellt man zwei Parallelversuche an, schüttelt einmal den Phosphor mit Glasperlen in einer Stickstoffatmosphäre, das andere Mal in Luft, so dürfte man erwarten, dass im letzten Fall der sich bildende gelbe Phosphor oder wenigstens ein Teil desselben von dem Sauerstoff der Luft oxydiert wird, während dieses in dem indifferenten Gase des ersten Versuches nicht geschehen kann. Man müsste also hier eine grössere Menge freien Phosphor beim Ausziehen mit Benzol in Lösung vorfinden als im zweiten Fall. Der Versuch zeigte in beiden Fällen eine gleiche Menge gelösten Phosphors an. Auch könnte man, wenn man infolge der durch die Reibung erzeugten Wärme eine Umwandlung in gelben Phosphor annimmt, erwarten, dass dann schwere Tonkugeln eine bessere Wirkung ausüben werden, als Glasperlen und Granaten. Der Versuch lehrte, dass dies nicht der Fall ist. Die jetzt in Lösung gegangene Menge Phosphor war viel kleiner, als wenn der rote Phosphor mit scharfkantigen Granaten geschüttelt wurde, welche offenbar durch ihre Form eine äusserst feine Verreibung des roten Phosphors in kleinste Teilchen hervorrufen.

Es liess sich sogar zeigen, dass eine mit gut geschütteltem, fein geriebenem Phosphor gesättigte Benzollösung übersättigt war in Bezug auf groben roten Phosphor. Schüttelte man nämlich im Thermostaten fein verteilten Phosphor und Benzol bis zur Einstellung des Gleichgewichtes und brachte die Phosphorlösung darauf über groben roten Phosphor als Bodenkörper, dem durch langdauerndes Extrahieren mit Benzol alle feinen Teilchen entzogen waren, so ging die Konzentration der Phosphorlösung so weit zurück, wie es ihrer Sättigungskonzentration mit grobem roten Phosphor entspricht.

Hierbei liess sich auch wieder ein unzweideutiger Beweis erbringen, dass beim Schütteln von rotem Phosphor kein gelber Phosphor entsteht. Denn die Lösungen von rotem und gelbem Phosphor sind nicht identisch. Nahm man nämlich eine Lösung von gelbem Phosphor, die die gleiche Konzentration wie eine mit fein verteiltem roten Phosphor im Gleichgewicht befindliche Lösung hatte, und rotierte sie im Thermostaten über groben Phosphor, so konnte selbst nach wochenlangen Versuchen ein Rückgang der Konzentration nicht im mindesten festgestellt werden. Dieser Befund steht im Einklang mit Versuchen von Wegscheider und Kaufler[1]), die gefunden hatten, dass Lösungen und Schmelzen von gelbem Phosphor nicht zugleich Lösungen und Schmelzen von rotem Phosphor sind.

Um die Unterschiede im Verhalten der Lösungen von gelbem und rotem Phosphor näher zu studieren, wurde versucht, das Molekulargewicht des roten Phosphors nach der Gefriermethode zu ermitteln. Da man annimmt, dass der feste rote Phosphor ein Polymeres des gelben ist, so war zu vermuten, dass der rote Phosphor auch in Lösungen ein grösseres Molekulargewicht besitzt als der gelbe, das bekanntlich zu P_4 gefunden wurde. Eine Ueber-

1) Kunkel, Handb. der Toxikologie, 1. Hälfte, S. 231 (1899).

1) Monatshefte der Chemie 22, 700 (1901).

schlagsrechnung zeigte, dass die Gefrierpunktserniedrigung für das beispielsweise angenommene Molekulargewicht P_8 für roten Phosphor trotz seiner geringen Löslichkeit noch messbar gewesen wäre. Die beabsichtigte Feststellung des Molekulargewichtes des roten Phosphors wurde indessen dadurch vereitelt, weil der rote Phosphor unkontrollierbare Mengen Wasser adsorbiert enthält, von denen er nicht zu befreien war, wodurch die Gefrierpunktsmessungen total verschieden ausfielen.

Ein charakteristisches, unterschiedliches Verhalten der Lösungen von gelbem und rotem Phosphor in Benzol wurde bei ihrer Behandlung mit verdünnter HNO_3 und beim Verdunsten im Vakuum noch aufgefunden. Versetzt man Lösungen von gelbem und rotem Phosphor zu gleichen Teilen mit verdünnter HNO_3 und verjagt das Benzol auf dem Wasserbade, so scheidet sich bei der Lösung des roten Phosphors ein gelblich roter Körper ab, der in Königswasser nur schwer löslich ist und Phosphor enthält. Die verbleibende salpetersaure Lösung färbt sich bei ihrer Neutralisation mit NH_3 tiefgelb und wird von Magnesialösung nicht gefällt, während die andere, beim Verdunsten der gelben Phosphorlösung entstehende salpetersaure Lösung sich hierbei normal verhält. Wurden die Phosphorbenzollösungen im Vakuum verdampft, so hinterblieben in beiden Fällen zähe, wachsartige, gelbe Massen. Bei mikroskopischer Betrachtung erwies sich jedoch die aus der Lösung des roten Phosphors erhaltene Substanz von winzig kleinen roten Kriställchen durchsetzt, die sich allmählich vergrösserten, während die aus der Lösung des gelben Phosphors gewonnene Masse erst mit rotem Phosphor geimpft werden musste, um eine Ausscheidung von rotem Phosphor hervorzurufen.

Schliesslich wurden noch Potentialmessungen von gelbem Phosphor, von grobem und fein verteiltem roten Phosphor vorgenommen. Als Elektrolyt diente eine Mischung von Aceton und Kaliumchloridlösung, bezw. in einer Versuchsreihe Kaliumnitratlösung. Die Platinelektroden wurden in geschmolzenen gelben Phosphor getaucht, der sie beim Erstarren ganz umschloss. Der rote Phosphor wurde mit dem Elektrolyten zu einem Brei angerieben und mit diesem die Elektroden völlig umgeben. Das Potential der Phosphorelektroden wurde gegen eine H_2-Elektrode in demselben Elektrolyten gemessen. Die Phosphorelektroden bildeten stets den positiven Pol der Kette. Als grober roter Phosphor einmal direkt gegen fein verteilten roten Phosphor gemessen wurde, trat auch hier die Elektrode mit dem grösseren Lösungsdruck, die des fein verteilten roten Phosphors, als positiver Pol auf, so dass anzunehmen ist, dass der Phosphor negativ geladen in Lösung geht und wohl zunächst Phosphorwasserstoff bildet.

Infolge der mangelnden Reversibilität der Elektroden sind ihre Potentialwerte schwankend und nicht gut reproduzierbar. Doch liess sich aus den Messungen ersehen, dass die Elektroden des gelben Phosphors das höchste Potential besitzen, die des groben roten das kleinste, während das Potential des fein verteilten roten Phosphors zwischen beiden, mehr nach der Seite des groben roten Phosphors zu liegt. Im Mittel betrug der Unterschied zwischen grobem und fein verteiltem roten Phosphor 0,05 Volt, der Unterschied zwischen fein verteiltem roten und gelbem Phosphor aber reichlich das Doppelte, etwa 0,102 Volt.

Die feine Verreibung des roten Phosphors bedingt zwar entsprechend seiner vermehrten Reaktionsfähigkeit ein Ansteigen des Potentials, jedoch erreicht dieses bei weitem noch nicht das Potential des gelben Phosphors. Es geht daher aus allen Versuchen, im Einklang mit den Schlussfolgerungen aus dem Phasengleichgewicht des gelben und roten Phosphors, gleichmässig hervor, dass der rote Phosphor durch starkes Schütteln lediglich in einen feineren Verteilungszustand übergeht, und diese mechanische Veränderung des roten Phosphors, die mit mannigfachen chemischen und physikalischen Hilfsmitteln festgestellt wurde, ist auch dem Auge direkt wahrnehmbar, indem der rote Phosphor nach dieser Behandlung eine merklich hellere Färbung aufweist. Ausserordentlich gross war der Farbenunterschied, als eine Probe roter Phosphor mit siedendem Benzol acht Tage lang ausgezogen war und darauf 12 Stunden mit Granaten verrieben wurde. Vor dem Schütteln sah das extrahierte Präparat fast rein violett und von metallisch glänzenden Teilen durchsetzt aus. Nach dem Schütteln hatte es eine ausgesprochen bordeauxrote Farbe und stellte nun eine gänzlich amorph erscheinende Masse dar.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

Vom 1. November 1906:

12i. R. 22156. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Brom und Jod aus Abwässern. B. Rinck, Wansleben a. See. 16. 1. 06.

17g. M. 27767. Verfahren und Vorrichtung zur Luftverflüssigung und Gastrennung: Zus. z. Pat. 174362. R. Mewes, Berlin. 26. 6. 05.

21g. B. 39337. Verfahren zur Gewinnung von Radiumemanation. P. Bergell und A. Bickel, Berlin. 28. 2. 05.

21h. S. 22585. Aus engeren und weiteren Teilen zusammengesetzter elektrischer Induktionsschmelzofen. Société Anonyme des Procédés Gin pour la Métallurgie Électrique, Paris. 6. 4. 06.

48b. L. 21766. Masse zur Anreibeversilberung und -Verzinnung und zum Putzen von Weissmetall, in der zwecks Kontaktwirkung mehrere Metalle enthalten sind. F. Langer, Duisburg-Meiderich. 14. 11. 05.

Vom 5. November 1906:

12i. E. 8528. Verfahren und Anlage zum Denitrieren. R. Evers, Förde bei Grevenbrück i. Westf. 5. 7. 02.

12i. S. 21275. Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen. O. Serpek, Luterbach bei Solothurn. 20. 6. 05.

12i. S. 22625. Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen; Zusatz zur Anm. S. 21275. O. Serpek, Luterbach bei Solothurn. 14. 4. 06.

12o. C. 11256. Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid; Zus. z. Pat. 175662. Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. und W. Naschold, Uerdingen a. Rh. 15. 11. 02.

12o. C. 14481. Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 27. 3. 06.

18b. G. 21299. Verfahren zur Erzeugung von Stahl aus rohem oder teilweise gereinigtem Eisen in einem mehrräumigen elektrischen Ofen, bei dem das Metall ununterbrochen verschiedene Räume des Ofens durchfliesst und dabei der Oxydation, Reduktion und Rückkohlung unterworfen ist. G. Gin, Paris. 3. 5. 05.

26d. F. 21704. Verfahren zur Abscheidung von Cyan, Blausäure, Cyan- und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen. P. von der Forst, Hasslinghausen i. W. 30. 4. 06.

40a. G. 21489. Mechanischer Röstofen mit langgestrecktem, von einem Krählerwagen bestrichenem, aus einer porösen Schicht von Erzstücken und dergl. gebildetem Herd. J. E. Greenawalt, Denver, V. St. A. 20. 6. 05

40c. T. 11091. Verfahren zur Reduktion sulfidischer Erze, namentlich von Bleiglanz, mittels Elektrolyse unter Anwendung eines schmelzflüssigen Halogensalzes als Elektrolyten, in welchen die Erze eingetragen werden. C. P. Townsend, Washington. 15. 3. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 29. Oktober 1906:

21b. 179277. Verfahren und Einrichtung zur Abscheidung der Elektrolytflüssigkeit aus den in Sammlerzellen entwickelten Gasen. T. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 7. 1. 03.

21b. 179278. Einrichtung zur Abscheidung der Elektrolytflüssigkeit aus den in Sammlerzellen entwickelten Gasen gemäss Patent 179277; Zus. z. Pat. 179277. T. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 11. 12. 04.

21c. 179196. Einrichtung bei elektrischen Anlagen mit Turbo-Dynamo- und Akkumulatorenbetrieb zur Steuerung des Treibmittelzuflusses zur Turbine und der Verbindung zwischen Batterie und Dynamomaschine. M. Grob, Winterthur, Schweiz. 24. 9. 05.

22f. 178983. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss, Lithopon und Zinksulfid. J. Frölich, Frankfurt a. O. 8. 11. 05.

22f. 179022. Apparat zur Darstellung von Schwefelzink; Zus. z. Pat. 167172. H. W. de Stucklé, Dieuze, Els.-Lothr. 22. 5. 04.

Vom 5. November 1906:

12i. 179513. Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen. Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 20. 6. 05.

12i. 179514. Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen; Zus. z. Pat. 179513. Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 27. 8. 05.

12i. 179588. Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren unter Benutzung von frisch abgerösteten Kiesabbränden als Kontaktsubstanz. H. Hilbert und Bayerische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heufeld, Oberbayern. 15. 4 03.

12m. 179304. Verfahren zur Darstellung von Chromsäure. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 1. 11. 05.

12n. 179305. Verfahren zur Gewinnung schwerlöslicher Verbindungen der destillierbaren Schwermetalle. C. Luckow, Köln. 11. 12. 03.

12o. 179515. Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus festem Aetzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck. Elektrochemische Werke G. m. b. H., Bitterfeld. 15. 4. 05.

12o. 179564. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphtensäuregemischen. H. Breda, Charlottenburg. 18. 1. 05.

12o. 179589. Verfahren zur Oxydation von *o*-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30. 7. 99.

12o. 179590. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Stärke und der Cellulose mit Formaldehyd. E. Blumer, Zwickau i. S. 25. 10. 04.

12q. 179591. Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparats, bezw. zur Gewinnung von freiem Lecithin. E. Ziegler, Charlottenburg. 17. 9. 04.

18a. 179566. Verfahren zur Erzeugung von Eisenschwamm aus Erzen und dergl. unter Benutzung regenerierter heisser Gichtgase als Reduktionsmittel. F. Timm, Hamburg. 11. 4. 05.

21h. 179527. Verfahren zur elektrothermischen Metallbearbeitung gemäss Pat. 177774; Zus. z. Pat. 177774. V. Mitkevitch, St. Petersburg. 25. 11. 05.

32a. 179570. Verfahren zum Erschmelzen von Quarzglas aus Bergkristall und dergl. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 23. 2. 06.

40a. 179403. Verfahren zur Darstellung von Metallen, Metalloïden oder Legierungen derselben miteinander und mit Aluminium aus Gemengen von Aluminium mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen derjenigen Elemente, welche nach dem Aluminiumthermit-Verfahren von Goldschmidt in einheitlicher regulinischer Form nicht darstellbar sind. K. A. Kühne, Dresden. 21. 5. 04.

BÜCHERSCHAU.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Le carbone et son industrie. Von Jean Escard. 784 S. mit 129 Figuren. Verlag von Dunot & Pinat, Paris. Preis brosch. 25 Fr., geb. 26,50 Fr.

Cours de chimie organique. Von Fréd. Swarts. 670 S. mit Figuren. Verlag von Hermann, Paris. Preis 15 Fr.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Normaleichungskommission). Der Königl. Württemb. Oberregierungsrat v. Mayer-Stuttgart wurde auf fünf Jahre zum beigeordneten Mitglied ernannt. — (Bergakademie.) Prof. Dr. R. Wachsmuth von der Kriegsakademie wurde als a. o. Professor für Physik berufen.

Bonn. Dr. H. Willers habilitierte sich für Metallurgie.

Breslau. In der Sitzung des Vereins der Eisenhüttenleute am 29. Oktober berichtete Generaldirektor Niedt über den gegenwärtigen Stand der Technischen Hochschule in Breslau. Die Gebäude sind bereits bis zum zweiten Stockwerk empor gediehen. Die Regierung hat für den Bau eines hüttenmännischen Institutes 600000 Mk. und für die innere Einrichtung 100000 Mk. ausgeworfen. Die erste Rate erscheint im Etat 1907; die Baupläne, die bereits in diesem Sommer genehmigt sind, sollen den Vertretern der oberschlesischen Bergbau-Industrie zur Mitberatung vorgelegt werden. Das hüttenmännische Institut wird gleichzeitig mit den übrigen Abteilungen der Technischen Hochschule vollendet, und voraussichtlich im Oktober 1908 wird die gesamte Hochschule eingeweiht werden können. Es bleiben nur noch einige Wünsche um weitere Vervollkommnung offen, z. B. die Errichtung eines selbständigen Physikalischen Instituts, mit welchem sich die Hochschule nach dem jetzigen Projekt völlig an die Universität anlehnen soll. Auch die Ausbildung im Maschinenwesen möchte durch Errichtung noch einiger Professuren eingehender und vielseitiger gestaltet werden, als dies nach den bisher vorgesehenen Lehrstühlen möglich sein wird.

Bristol. Zum Lecturer in Chemie wurde Dr. Mc Bain ernannt.

Brünn (Technische Hochschule). Als o. Professor für Mathematik wurde Prof. Dr. M. Lerch-Freiburg (Schweiz) berufen.

Clausthal. Die berg- und hüttenmännischen Abteilungen der Hochschulen in Berlin und Aachen hatten bisher den Vorteil, dass nur sechs Studiensemester für die Prüfung verlangt wurden, der Nachweis einer praktischen Tätigkeit überhaupt nicht, während in Clausthal acht Semester Studium und der Nachweis von mindestens sechs Monaten praktischer Arbeit bei der Einschreibung verlangt wurde. Die Gleichheit ist nun dadurch hergestellt, dass auch Berlin und Aachen acht Semester verlangen, und dass in Clausthal nicht bei der Aufnahme, wie bisher, sondern erst bei der Meldung zur Vorprüfung der Nachweis einer geschlossenen berg- und hüttenmännischen Arbeitstätigkeit von sechs Monaten zu erbringen ist.

Dundee. Carnegie hat 11500 Pfd. Sterl. zum Neubau des Physikalischen Instituts des University College geschenkt.

Freiburg (Schweiz). Prof. Dr. Baumhauer, der den Lehrstuhl für Mineralogie und anorganische Chemie an der hiesigen Universitas litterarum liberarum inne hatte, hat auf ihn verzichtet.

Gent (Universität). Professor Louis Bréda-Lüttich erhielt den Auftrag, Vorlesungen über Technologie und Metallurgie zu halten.

Königsberg (Landwirtschaftl. Hochschule). Der a. o. Prof. Dr. Mitscherlich wurde zum o. Professor für landwirtschaftliche Chemie ernannt.

Lemberg (Tierarzneiliche Hochschule). Dr. A. Gizelt und Dr. K. Panek wurden zu a. o. Professoren für Pharmakologie, Pharmakognosie und Physiologie ernannt. — Prof. Dr. St. Badzynski wurde zum o. Professor der medizinischen Chemie ernannt.

Los Angeles (Universität in Kalifornien). Dr. E. H. Henderson wurde zum a. o. Professor für pharmazeutische Chemie ernannt.

München (Deutsches Museum). Zahlreiche Stiftungen aus der Schweiz, Oesterreich, England, Frankreich, Holland, Amerika u. s. w. zeigen das grosse allgemeine Interesse für das Museum. Z. B. hat die Firma Gebrüder Sulzer-Winterthur (Schweiz), abgesehen von wertvollen Originalmaschinen und Modellen, 10000 Mk. für den Neubau des Museums gezeichnet. — Die Stadt Nürnberg bewilligte zum Bau 20000 Mk. und einen jährlichen Zuschuss von 1000 Mk.

Nancy. Dr. Guitton (Physik) wurde zum Professor für Chemie ernannt.

Piacenza. Der Physiker und Mathematiker Prof. Dr. Bracciforti ist gestorben.

Prag. Die Deutsche Technische Hochschule feierte ihren 100jährigen Geburtstag. Die Feier verlief bei Anwesenheit vieler Abgesandter von österreichischen und deutschen Hochschulen (die Professoren der Böhmischen Technischen Hochschule in Prag haben ihre Beteiligung abgelehnt) glänzend. Glückwünsche überbrachten die Vertreter der deutschen Universitäten, der Technischen Hochschulen und Bergakademieen Deutschlands, die benachbarte Hochschule Dresden, sowie die Technische Hochschule in Helsingfors, deren letzterer Vertreter besonders darauf hinwies, dass die Technik in Helsingfors nach germanischem Muster eingerichtet ist. Engler-Karlsruhe betonte die Zugehörigkeit der Prager Hochschule zur deutschen Kulturwelt trotz der Grenzpfähle. Gleichzeitig wurde der Grundstein zu dem Neubau der Technischen Hochschule in Prag gelegt. — (Böhmische Techn. Hochschule.) Der Direktor der städtischen elektrischen Unternehmungen in Prag, K. Novak, wurde zum o. Professor für konstruktive Elektrotechnik ernannt.

Princeton (New Jersey-University). Dr. O. W. Richardson-Cambridge wurde als Professor der Physik berufen.

Rom. Dr. L. Monaco wurde zum a. o. Professor für physiologische Chemie ernannt.

Rostock. Der o. Professor für Physik, Dr. phil. et med. Matthiessen, starb im Alter von 76 Jahren.

Turin. Die R. scuola d'applicazione per gli ingegnere und das R. Museo industriale italiano sind unter dem Namen R. Politechniko di Torino vereinigt worden. Die neue Anstalt wird im Laufe des Jahres nach dem Muster der deutschen Technischen Hochschulen organisiert werden.

Upsala. Die königliche Gesellschaft der Wissenschaften ernannte Prof. Dr. M. Planck-Berlin (math. Physik) zum auswärtigen Mitglied.

Wien (Universität). a. o. Prof. Dr. J. Herzig erhielt Titel und Rang eines o. Professors.

Zürich. Die Universität und Technische Hochschule erhielten aus dem Nachlass des Textilindustriellen A. Barth je 400000 Frs.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 30. November 1906. Nr. 48. (S. 869—880.)

ZUR KENNTNIS DER KATHODISCHEN METALLVERSTÄUBUNG IN VERDÜNNTEN GASEN.

Von *V. Kohlschütter.*

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit Rud. Müller in der Z. f. Elektrochemie[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der die Kathodenverstäubung im Glimmstrom als ein im wesentlichen chemischer Vorgang reklamiert wurde, nachdem die bisherige, ausschliesslich physikalische Betrachtungsweise für die Erklärung der Erscheinung wenig fruchtbar geblieben ist.

Diese Auffassung wurde nahegelegt durch die in jener Untersuchung eingehender festgestellte Abhängigkeit des Phänomens von der Natur des Gasrestes, dessen Einfluss sich als spezifisch erwies für jedes Gas und jedes Metall, insofern nicht für jedes der untersuchten Metalle die gleiche Reihenfolge der Gase nach ihrer Fähigkeit die Kathode anzugreifen erhalten wurde.

Auch die verschiedene Aenderung des Gasdruckes während der Verstäubung je nach der stofflichen Beschaffenheit, sowohl des Metalles, als des Gases, wies in diese Richtung[2]).

Als der fragliche chemische Vorgang selbst wurde die Bildung endothermer, flüchtiger Metall-Gasverbindungen vermutet, die bei der Abkühlung unter Abscheidung von spiegelförmigem Metall zerfallen[3]).

1) Z. f. Elektroch. **12**, 365 (1906).

2) Herr Professor Ramsay hatte die Freundlichkeit, mich auf einige frühere Beobachtungen, die diesen Gegenstand betreffen, hinzuweisen: Bereits im Jahre 1897 benutzte Travers die Absorption von Helium durch verstäubendes Platin, um eine Fraktionierung des Gases zu bewirken, die seine Einheitlichkeit bewies. Da Argon im Gegensatz zu Helium von Platin wenig aufgenommen wird, war nach derselben Methode eine Reinigung des Argons von Helium durchzuführen (Proc. Roy. Soc. **60**, 449 [1897]). — Baly beobachtete bei der Untersuchung der Spektren der edlen Gase auch schon die Absorption infolge Verstäubung von Aluminium, und zwar im grössten Betrage bei Xenon (Proc. Roy, Soc. **72**, 84 [1903]). Eine Mitteilung von Trowbridge über Verstäubung von Platin in Argon habe ich in der mir zugänglichen Literatur nicht auffinden können.

3) Dieselbe Deutung hat Ramsay der Kathodenverstäubung gerade mit Bezug auf die auch von mir und Müller behandelte Verstäubung von Aluminium in Edelgasen gegeben, und zwar in einer Anmerkung zu der von uns zitierten Arbeit von Cooke über das chemische Verhalten von Argon und Helium (Proc. Roy. Soc. **77**, 148 [1906]). Das Zitat war dem Referat im Chemischen Centralblatt (C.-B. I, 897 [1906]) entnommen, da mir das Original damals noch nicht zugänglich war. Erst durch die nach unserer Publikation erschienene deutsche Ausgabe der Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 537) wurde ich auf die Notiz aufmerksam.

Die Reaktion sollte sich vollziehen zwischen dem Kathodenmetall und den positiven Trägern des Glimmstromes. Diese besitzen bekanntlich eine Masse mindestens von der Grössenordnung des Atoms, aber auch beträchtlich darüber, so dass wir es noch durchaus mit materiellen Gebilden, wie sie für eigentliche chemische Vorgänge in Betracht kommen, zu tun haben.

Die zur Bildung der endothermen Verbindung nötige Energie wird geliefert durch die kinetische Energie, mit der diese Massenteilchen auf die Kathode treffen. Die kinetische Energie ist:

$$e = \varepsilon \cdot K,$$

wenn ε die positive Einheitsladung des Trägers, K den Kathodenfall bedeutet.

Je grösser die Stromstärke, desto grösser ist natürlich die Zahl der in der Zeiteinheit zur Kathode gelangenden Träger, d. h. es lässt sich eine Steigerung der absoluten Konzentration jener hypothetischen Verbindungen mit der Stromstärke voraussehen. Je grösser der Kathodenfall bei demselben Gas und Metall und bei gleicher Stromstärke ist, desto grösser wird die kinetische Energie der Träger und damit desto höher die Temperatur bei der Einwirkung auf das Metall. Da es sich um endotherme Verbindungen handelt, deren Beständigkeit allgemein mit steigender Temperatur zunimmt, haben wir also ein Anwachsen der Gleichgewichtskonzentration mit steigendem Kathodenfall zu erwarten.

Beiden Forderungen der Theorie entspricht der Befund von Granquist[1]), dass die Verstäubung (an Platin in Luft untersucht) proportional ist annähernd dem Quadrat der Stromstärke und dem Kathodenfall. Granquists Resultat wird bestätigt und ergänzt durch eine Untersuchung von Holborn und Austin[2]), die in der Mitteilung von Kohlschütter und Müller leider unberücksichtigt geblieben war. Es wird darin hauptsächlich die Wirkung wechselnder Spannung auf die Verstäubung bei gleicher Stromstärke verfolgt (in Luft bei *Ag*, *Pt*, *Ni*, *Ir*, *Bi*, *Cu*, *Pd*, *Sb*, *Rh*, *Au*) und gefunden, dass die bei verschiedenen Spannungen

1) Svensk. Vet. Akad. Forh. **55**, 709 (1898).

2) Wissenschaftl. Abhandlungen d. Physik.-techn. Reichsanstalt, Bd. IV, S. 101.

verstäubenden Mengen desselben Metalles sich in eine Beziehung zum Atomgewicht bringen lassen und dass die bei gleicher Spannung fortgeführten Mengen verschiedener Metalle im Verhältnis von Äquivalentgewichten stehen. Auch dies Ergebnis deutet entschieden auf ein chemisches Moment bei der Kathodenverstäubung hin und unterstützt die eingangs dargelegte Auffassung.

Es erscheint, wenn man von ihr ausgeht, möglich, die Theorie der Kathodenverstäubung ausführlicher, als es hier angedeutet wurde, in weitgehender Uebereinstimmung mit der physikalischen Erfahrung zu entwickeln, worauf ich zurückzukommen gedenke.

Der Vorgang der Verstäubung ist hiernach von der Kathode als solcher und ihrer Ladung unabhängig und zurückgeführt auf eine gewöhnliche chemische Reaktion zwischen Metall und Gasteilchen unter Zufuhr grosser Energie.

Fig. 332.

Fig. 333.

Dies musste sich zunächst dadurch prüfen lassen, dass man im stande ist, die in Frage kommenden positiven Träger auch ausserhalb des eigentlichen Stromkreises zu erhalten, wenn man eine mit Löchern versehene Kathode anwendet. Bekanntlich folgen dann die mit grosser Geschwindigkeit aus der negativen Glimmschicht heranfliegenden Träger, sofern sie die Richtung auf ein Loch in der Kathode haben, nicht mehr den Krümmungen der Kraftlinien an der Kathode, sondern gelangen durch deren Kanäle in den Gasraum hinter der Kathode.

Mit den Kanalstrahlen musste sich also beim Auftreffen auf geeignete Metalle qualitativ derselbe Effekt erzielen lassen, wie an der Kathode selbst.

Ich fand dies in der Tat bestätigt. Allerdings war von vornherein aus mehreren Gründen eine viel geringere Wirkung zu erwarten, als unter sonst gleichen Umständen an der Kathode selbst. Dasselbe konnte aus einer gelegentlichen Beobachtung von J. J. Thomson[1]) geschlossen werden, wonach eine Metallplatte, die „lange Zeit" unter der Einwirkung von Kanalstrahlen steht, angegriffen wird. Die Erscheinung war dementsprechend viel weniger auffallend, und es ist mir auch noch nicht gelungen, in angemessenen Versuchszeiten zu einer durch Wägung genau verfolgbaren Verstäubung zu gelangen. Meine Beobachtungen können daher nur Anspruch machen, als qualitative Orientierung zu gelten.

Ich bediente mich einer der früher benutzten (Z. f. Elektroch. **12**, 367 [1906]) ganz analog zusammengestellten Apparatur; nur das Entladungsgefäss hatte eine andere, aus Fig. 332 ersichtliche Form. Es war 30 cm lang, 3 cm weit und unten durch eine mit Quecksilberdichtung versehene Kappe verschlossen, an der bei den ersten Versuchen ein 6 mm weites Rohr von Barometerlänge sass (in der Figur nicht gezeichnet). Letzteres tauchte in das obere Drittel eines mit Quecksilber gefüllten Cylinders und diente als Führung für einen, unten ausserhalb des Rohres parallel aufgebogenen Glasstab, der oben im Entladungsgefäss ein Glastischchen trug.

Die Anode *a* wurde gebildet von einem 2 mm starken Aluminiumstift, der nur auf 1 cm aus einer ihm dicht anliegenden Glasröhre herausragte. Als Kathode *b* benutzte ich nach längerem Experimentieren mit anderen Anordnungen ein sehr feinmaschiges Messingdrahtnetz, das über einen $1\frac{1}{2}$ cm hohen Cylinder aus starkem Messingblech gespannt war und den Querschnitt des Rohres vollständig ausfüllte. Der Abstand der Elektroden betrug etwa 10 cm.

Durch Heben und Senken der Stange im Barometerrohr konnte das Tischchen, ohne dass das Vakuum aufgehoben werden musste, auf eine beliebige Entfernung von der Kathode eingestellt werden. Nachdem sich für die der Einwirkung der Kanalstrahlen auszusetzenden Metalle ein Abstand von 4,5 cm als zweckmässig herausgestellt hatte, wurde später die Kappe mit der Barometerröhre durch eine andere ersetzt, in die ein Tischchen von Aluminiumblech auf diese Entfernung fest eingekittet war; es konnte durch seinen von Glasrohr umgebenen Träger *c* nach aussen abgeleitet werden und wurde von den in Blechform verwendeten anderen Metallen vollständig bedeckt. In der Verschlusskappe waren mehrere Röhrchen mit Phosphorpentoxyd untergebracht.

Schliesslich wurde noch über das Tischchen ein oben bis auf ein Loch von 7 mm Durchmesser geschlossenes Einsatzrohr *d* geschoben, das erstens als Blende diente, um das zur Einwirkung zu bringende Kanalstrahlenbündel für die einzelnen Versuche in gleicher Weise zu begrenzen, und zweitens die durch Verstäubung der bestrahlten Metalle entstehenden Beschläge auffing. Es kamen mehrere ganz gleiche Einsatzröhren zur Verwendung, damit die Beschläge

1) Proc. Cambridge Philos. Soc., VIII, part. IV, 212 (C.-B. I, 891 [1906]).

so gut als möglich miteinander verglichen werden konnten, da, wie erwähnt, die aufgefangenen Metallmengen bislang noch unwägbar blieben.

Als Stromquelle diente ein mittelgrosses Induktorium. Die Entladungsröhre wurde ausgepumpt, bis das Licht der ersten Kathodenschicht sich bis auf einen bestimmten Umfang nach der Mitte des Netzes zurückgezogen hatte, und damit gut ausgebildete Kanalstrahlen in der Form, wie es Fig. 333 erkennen lässt, auftraten. Im oberen Teil des Rohres erschien dabei schon intensiv die gelbgrüne Fluorescenz der Kathodenstrahlung.

Um das Kanalstrahlenbündel im unteren Teil des Rohres von etwa beigemischten Kathodenstrahlen zu säubern, musste es dicht unter der Netzkathode das Feld eines starken Hufeisenmagneten passieren, wodurch, nach dem vor der Kathode betrachteten Effekt zu urteilen, Kathodenstrahlen sicher so weit zur Seite gebogen wurden, dass sie nicht in das Loch der Blende gelangten. Sichtbar durch Fluorescenz wurden Kathodenstrahlen im unteren Teil des Rohres niemals; ihr Auftreten liess sich nur vermuten, weil in einem Falle, wo Platinblech ohne Einsatzrohr bestrahlt wurde, der Beschlag sich ungleichmässig auf die eine Seite der Röhre setzte, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass auf der gegenüberliegenden Wand durch die abgelenkten Kathodenstrahlen das Ansetzen des Beschlages erschwert wurde, wie es bei der gewöhnlichen Kathodenverstäubung zu geschehen pflegt.

Die Kanalstrahlen riefen auf der oberen Seite des Auffangröhrchens die von Goldstein[1]) und Wien[2]) behandelten Fluorescenzerscheinungen hervor. Regelmässig trat die orangegelbe Fluorescenz auf, seltener die grüne, die mir übrigens nach ihrer Farbe nicht mit der durch Kathodenstrahlung hervorgerufenen verwechselbar erschien.

Mitunter zeigten sich auch rückwärts der Kathode Entladungserscheinungen dergestalt, dass das metallene Tischchen und seine Zuleitung als Sekundärkathode wirkten. Das Tischchen, sowie sein Träger waren dann von blauem Kathodenlicht überzogen, und über die ganze Rohrwand ging schwache Fluorescenz von Kathodenstrahlen.

Diese störenden Erscheinungen verschwanden sofort, wenn die Netzkathode durch die Gasleitung geerdet wurde, was daher später auch immer geschah.

Ich habe bisher nur mit wenigen Metallen und Gasen Versuche anstellen können. Die Metalle wurden jedesmal $1\frac{1}{2}$ Stunde der Einwirkung der Kanalstrahlen ausgesetzt. Die Beschläge auf den Auffanggläsern waren gegen das Metall hin ganz scharf abgegrenzt; sie begannen 1 bis 2 mm über der Höhe des Tischchens. Nach rückwärts gelangte keine Spur von Beschlag, wie ja auch die kathodische Verstäubung, selbst bei Anwendung eines Netzes, niemals auf die Rückseite der Kathode geht.

Eine genaue Vergleichung der Metalle nach ihrer Verstäubbarkeit durch Kanalstrahlen war aus dem mehrfach erwähnten Grunde noch nicht möglich. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, dass sie bei den verschiedenen Metallen verschieden ist. Bei Aluminium war keine Spur zu beobachten, Kupfer gab einen sehr geringen, Gold einen deutlicheren und Platin einen bereits schwach spiegelnden Beschlag. Ein Messingnetz von derselben Art, wie es als Kathode diente, erwies sich nach der Bestrahlung auf der der Kathode zugekehrten Seite als deutlich abgescheuert, während weder auf dem Auffangrohr, noch auf der Glasunterlage ein Beschlag beobachtet werden konnte. Diese Beobachtungen beziehen sich auf die Einwirkung von Luftkanalstrahlen.

Die Reihenfolge der vier Metalle ist annähernd die, wie sie bei der eigentlichen Kathodenverstäubung erhalten wird; nur Gold verstäubt, als Kathode ausgesprochen, mehr als Platin.

Um festzustellen, ob eine Ladung des Metalles, besonders eine negative, Einfluss auf die Verstäubung hat, habe ich an Platin die Wirkung der Bestrahlung untersucht, während das Metall auf — 220 Volt, und selbst — 2000 Volt durch Verbindung von *c* mit den entsprechenden Polen der Lichtleitung, bezw. einer Hochspannungsbatterie geladen war. Soweit es sich nach blosser Schätzung beurteilen lässt, fand höchstens bei dem hohen Potential eine kleine Steigerung der Verstäubung statt. Namentlich auch schien es keinen Unterschied zu machen, ob das Metall zur Erde abgeleitet war oder nicht. Ersteres wurde jedoch zur Regel gemacht.

Von grösserem Interesse als ein Vergleich der Metalle untereinander war die Beobachtung des Effektes an demselben Metall in verschiedenen Gasen. Die direkte kolorimetrische Vergleichung war hier mit einer viel grösseren Sicherheit möglich als bei verschiedenen Metallen; vor allem, da die Wirkung in Luft und Wasserstoff, die vorerst allein benutzt wurden, sehr deutlich dem Grade nach voneinander verschieden war.

Besonders Platin gab in Luft einen viel intensiveren Beschlag als in Wasserstoff, in dem das Auffangrohr nur eben angeraucht erschien. Auch Gold wies einen deutlichen Unterschied in demselben Sinne auf.

1) Verhandl. d. Deutsch. phys. Gesellsch. **4**, 4 (1902).
2) Ann. d. Phys. **8**, 244.

Gerade dies Resultat scheint mir bedeutungsvoll, weil die Ausbreitung der Kanalstrahlen in Wasserstoff viel weiter erfolgt als in Luft, in der sie rascher zerstreut werden. Auch dem Augenschein nach war die Ausbildung des rosafarbigen Kanalstrahlenbündels in Wasserstoff schöner als die des gelben in Luft. Die Metallverstäubung kann daher wohl keine Wirkung der Kanalstrahlen schlechthin sein, sondern auch hier haben wir, wie bei der Kathodenverstäubung, die doppelte Abhängigkeit von der Natur des Metalles und des Gases. Ich zweifle danach nicht an der wesentlichen Identität der Verstäubung an der Kathode und der durch Kanalstrahlen. Wie jene würde dann auch diese im Sinne eines chemischen Vorganges zu deuten sein.

Zu Gunsten eines solchen möchte ich schliesslich noch geltend machen, dass die Unterschiede, die der Effekt bei verschiedenen stofflichen Komponenten zeigt, verhältnismässig grob sind und mit guter Uebereinstimmung reproduziert werden können. Namentlich scheint er nicht so empfindlich gegen spurenweise Verunreinigungen, wie man es — um nur an den Einfluss geringer Beimengungen auf den Kathodenfall zu erinnern — erwarten könnte, wenn es sich um feinere elektrische Vorgänge handelte. Solchen ist jedoch, wenn sie als Begleiterscheinungen der Metallverstäubung auftreten, bei deren Untersuchung die grösste Beachtung zu schenken. Von Wichtigkeit dürfte besonders die Erforschung der Verstäubung durch Kanalstrahlen im Zusammenhang mit der Bestimmung der durch letztere hervorgerufenen Sekundärstrahlung sein.

Wie J. J. Thomson[1]) gezeigt hat, rufen Kanalstrahlen Kathodenstrahlen kleiner Geschwindigkeiten hervor. Füchtbauer[2]) hat die Stärke dieser negativen Sekundärstrahlung bei verschiedenen Metallen gemessen und die Reihenfolge der Metalle als die der Voltareihe erkannt, indem Platin den kleinsten, Aluminium den grössten Wert gibt. Wenn für die Verstäubbarkeit eine Beziehung zur Sekundärstrahlung besteht, so würde sie von der Art sein, dass hohen Werten der Sekundärstrahlung geringe Verstäubung entspricht. Ich habe schon mit Müller (l. c.) darauf hingewiesen, dass die Zerstäubbarkeit als Kathode im ganzen einen Parallelismus mit der Spannungsreihe zu zeigen scheint, insofern sie von den edlen Metallen zu den unedlen abnimmt.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass das Wesen der viel bearbeiteten Kathodenverstäubung sich leichter durch Untersuchung der Verstäubung durch Kanalstrahlen wird aufklären lassen, da hier das Phänomen voraussichtlich eher frei von zufälligen Störungen, wie Sublimations- und Verdampfungsvorgängen u. s. w., erhalten wird. Die Voraussetzung ist allerdings, dass der Effekt zu exakter Messbarkeit gebracht wird, was bei geeigneter Anordnung vielleicht schon mit der Mikrowage zu erzielen ist. Beim gleichen Metall werden chemisch-kolorimetrische Methoden vielfach ausreichen.

Für die Prüfung der Hypothese eines chemischen Vorganges von der Art, wie er oben geschildert wurde, kommt vor allem die genaue spektrographische Untersuchung des Lichtes auf Metalle treffender Kanalstrahlen in Betracht. Auch die Spektren der Kanalstrahlen, die mit Kathoden aus verschiedenen Metallen und in verschiedenen Gasen erzeugt wurden, können vielleicht Anhaltspunkte für das Auftreten gasförmiger Metallverbindungen geben. Stark und Hermann[1]) haben wenigstens bei ihren interessanten Untersuchungen über die Träger von Linien- und Bandenspektren Linien von Aluminium, das aus der Kathode stammen muss, im Spektrum der Kanalstrahlen konstatiert. Allerdings ist wenig wahrscheinlich, dass wesentliche Mengen vom Kathodenmetall irgendwie in die Kanalstrahlen übergehen, weil, wie schon oben angeführt wurde, rückwärts der Kathode keine Metallbeschläge auftreten. Ich habe einen besonderen Versuch in der Weise angestellt, dass ich Kanalstrahlen, die an der Messingnetzkathode erzeugt waren, längere Zeit auf einen polierten Glasteller treffen liess. Obwohl die Kathode nach vorn lebhaft verstäubte, war auf dem Teller nichts von einem Beschlage zu bemerken. Auch die Auffangröhren bei den oben beschriebenen Versuchen waren auf der oberen Seite stets frei von Beschlag. Dies scheint mir auch gegen die Hypothese von Gehrke[2]) zu sprechen, nach welcher die Kanalstrahlenteilchen grosser Masse Zerstäubungsprodukte der Kathode sein sollen. Dagegen darf vielleicht die Erwartung ausgesprochen werden, dass sich in den Glimmlichtspektren mancher Metalle bei genauerer Untersuchung Linien finden, die jenen bis jetzt hypothetischen Verbindungen zugeschrieben werden können[3]).

Ich gedenke, mich mit dem Gegenstand, der, wie ich glaube, gerade vom chemischen Standpunkt aus Anspruch auf Interesse hat, noch weiterhin zu beschäftigen, und die hier mitgeteilten Versuche zu vervollständigen und fortzusetzen. Diese wurden während der letzten Ferien im Laboratorium von Stockholms Högskola

---

1) l. c.

2) Phys. Zeitschr. **7**, Heft 5, S. 152 (1906).

---

1) Stark und Hermann, Phys. Zeitschr. **7**, 92 (1902).

2) Physikal. Zeitschr. **7**, 181—182.

3) Vergl. Trowbridge, Spectra of gases and metals at high temperatures, Phil. Mag. [6] **6**, 58 (1903).

ausgeführt, wo Herr Professor H. von Euler mir mehrere Monate in liebenswürdigster Weise Gastfreundschaft gewährte. Ihm, sowie Herrn Ingenieur E. Holm, Assistenten am physikalischen Institut, bin ich für viel freundliche Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet.

Strassburg, den 10. November 1906.

(Eingegangen: 11. November.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER AKKUMULATORENTECHNIK IM JAHRE 1905.

Von Dr. *Max Roloff* und Dr. *Erich Siede*.

II. Teil. Die Aluminiumzelle und die Cooper-Hewitt-Lampe.

(Fortsetzung und Schluss.)

Die elektrolytischen Umformer sind wegen ihrer einfachen Konstruktion und leichten Handhabung mit Vorteil da zu benutzen, wo es im wesentlichen nur darauf ankommt, durch ein Stromventil Ströme in anderer als in der gewünschten Richtung abzuschneiden. Wenn aber Wechselstrom in grösserem Maassstabe in Gleichstrom umgewandelt werden soll, so ist die Aluminiumzelle nicht vorteilhaft anzuwenden.

Wie Soulier (Centralbl. f. Akkumulatoren 1905) näher ausführt, ist es besonders die geringe zulässige Belastung und der geringe Nutzeffekt, der zu Ungunsten der Aluminiumzelle spricht.

In Amerika, wo die ausgedehnte Verwendung von Wechselstrom die Frage der Umformung sehr in den Vordergrund stellt, benutzt man daher mit besserem Erfolge ein anderes Prinzip, und zwar das der von Cooper-Hewitt ausgearbeiteten Quecksilberlampe.

Der elektrische Lichtbogen im Quecksilberdampf ist eines der ältesten Verfahren zur Erzeugung elektrischen Lichtes. Schon im Jahre 1860 machte der Engländer Way auf die grosse Lichtausbeute beim Quecksilberlichtbogen aufmerksam. Bei seiner Lampe floss Quecksilber aus einer engen Trichteröffnung in ein weiteres Gefäss. Er verband nun das Quecksilber im Trichter und in der unteren Schale mit je einem Pol einer Bunsen-Batterie und erhielt so einen glänzenden Lichtbogen. Um den Materialverbrauch einzuschränken, wurde der Strahl mit einem Glascylinder umgeben. Nach Ways Versuchen blieben die Erscheinungen lange vergessen. Erst 20 Jahre später wurden einige diesbezügliche Patente angemeldet (Rapieff, Rizet, Langhans), jedoch haben die Versuche auch nicht weiter die Grenzen des Laboratoriums überschritten. Erst Arons lenkte wieder durch seine Arbeit (Wied. Ann., 58, 73 [1896]) die Aufmerksamkeit auf dieses glänzende Phänomen.

Arons benutzte für seine Versuche ein umgekehrtes U-Rohr, dessen beide Schenkel zum Teil mit Quecksilber gefüllt waren. Letzteres stellte die Elektroden der Lampe dar. Der Raum über den Elektroden musste evakuiert sein. Durch Neigen wurde die Lampe in Gang gesetzt. Doch machte ihm die in der Lampe erzeugte hohe Temperatur grosse Schwierigkeiten und beeinflusste stark die Potentialmessungen. Erst bei Anwendung von Wasserkühlung gelang es ihm, wenn das Wasser zum Kochen kam, und so ein stationärer Zustand sich einstellte, einigermaassen konstante Werte zu erhalten. Jedoch erhöhte die Wasserkühlung die Bruchgefahr ganz erheblich. Ausserdem arbeitete die Aronssche Lampe nur mit geringer Spannung und brauchte bei der gewöhnlichen Betriebsspannung von 110 Volt einen erheblichen Vorschaltwiderstand, der viel Energie verzehrte und den Nutzeffekt herabsetzte. Einen wirklich technisch brauchbaren Apparat hat erst Cooper-Hewitt konstruiert, der lange Jahre genau die Faktoren studierte, von denen der Widerstand des Quecksilberdampfes abhängig ist. Er zeigte, wie ausserordentlich die elektrische Charakteristik und die Lichtökonomie eines stromführenden Gases durch dessen Dichte beeinflusst werden. Die Lampen von Cooper-Hewitt bestehen aus geschlossenen evakuierten Glasröhren, an deren beiden Enden sich die Elektroden befinden; ein weiterer wesentlicher Bestandteil ist die an geeigneter Stelle angeschmolzene gläserne Kühlkammer. Die Elektroden sind entweder zwei Quecksilberelektroden oder eine Quecksilberelektrode fungiert als negative und eine Eisenelektrode als positive Stromzuführung. Die Dimensionen der Gasstrecke werden bestimmt durch die vorgesehene Stromstärke.

Eine sehr wichtige Funktion hat die Kühlkammer. Letztere ist eine kugelförmige Ausbuchtung, welche vom Strom nicht sichtbar durchflossen wird. Sie hat den Zweck, die Gasspannung im Innern der Lampe so niedrig zu halten, dass die Lampe die gewünschte Stromstärke einhält. Je grösser die Oberfläche der Kühlkammer ist, um so mehr erniedrigt sie die Temperatur und somit auch den Gasdruck im Innern der Lampe. Zum Ingangsetzen der Lampe kann man zwei Methoden anwenden. Man kann erstens an die Elektroden einige Male momentan ein höheres Potential anlegen. Dadurch wird, wie in den Geisslerschen Röhren, der Strom durch die im Vakuum befindliche

Quecksilberdampfmenge, selbst bei der niederen Anfangstemperatur, geleitet. Die Temperatur steigt sodann, und die Dampfmenge nimmt zu, bis der Bogen auch für den gewöhnlichen normalen Lampenstrom geschlossen ist. Ferner kann man das Quecksilber der negativen Elektrode durch Neigen der Lampe mit der positiven in Kontakt bringen und so die Lampe anlassen. Zu letzterer Methode ist Cooper-Hewitt wieder zurückgekehrt. Der Nutzeffekt der Lichtausbeute in der Cooper-Hewitt-Lampe ist ausserordentlich hoch. In einzelnen Fällen sind sogar 0,3 bis 0,4 Watt pro Kerze erzielt worden.

Um den Initialwiderstand herabzusetzen, die Lampe also leichter anzulassen, bringt neuerdings Cooper-Hewitt in die Nachbarschaft der negativen Elektrode einen radioaktiven Stoff. Vorrichtungen zum selbsttätigen Anlassen der Lampen sind natürlich der Gegenstand vieler Patentanmeldungen gewesen. von Recklinghausen z. B. bewegt die Lampe durch einen Elektromagneten, der wieder ausgeschaltet wird, wenn der Bogen zu stande gekommen ist. Bei Lunt (Amer. Patent, 7. November 1905) bestehen beide Elektroden aus Quecksilber. Er verbindet dieselben im Innern durch einen Kohlefaden. Der Schalthebel ist mit der Lampe so verbunden, dass die Lampe beim Einschalten sich um ihre Achse dreht. Schaltet man ein, so kommt zuerst der Kohlenfaden ins Glühen, dann bei weiterer Drehung der Lampe taucht zuerst ein Ende, dann das andere aus den Elektroden, wodurch der Lichtbogen im Quecksilberdampf zu stande kommt. Heraeus erhitzt durch eine elektrische Heizvorrichtung, welche im Nebenschluss liegt, ein mit dem Lampenrohr kommunizierendes, mit Quecksilber gefülltes Rohr. Die Quecksilberdämpfe drücken die als negative Elektrode wirkende Quecksilbersäule in die Höhe, bis sie mit der anderen Elektrode in Kontakt kommt. Ist letzteres eingetreten, so schaltet sich die Heizvorrichtung selbsttätig aus.

Der allgemeinen Einführung der Quecksilberlampe als Lichtquelle steht der Umstand entgegen, dass dem Licht die roten Strahlen vollständig fehlen. Jedoch bei dem ausserordentlichen Reichtum an ultravioletten Strahlen wird sie wohl in ausgedehntem Maasse zu photographischen Zwecken Verwendung finden, ganz sicher aber zu medizinischen. Die bakterientötende Wirkung der ultravioletten Strahlen und die Erfolge Finsens sind ja bekannt. Da gewöhnliches Glas die ultravioletten Strahlen nicht passieren lässt, konstruierte Heraeus in Hanau Quecksilberlampen aus Quarzglas. Den Bemühungen von Schott & Genossen in Jena ist es ferner gelungen, eine Glassorte herzustellen, die dieselben Eigenschaften wie Quarz hat und ausserdem bedeutend billiger wie letzteres ist. Die daraus angefertigten Lampen kommen als Uviollampen in den Handel.

Ueber die Entwicklung und den heutigen Stand der Quecksilberdampflampe als Umformer für Wechselstrom berichtet in einem längeren Artikel E. Weintraub (Elec. World **45**, 1031 [1905]). Ebenso wie die Aluminiumzelle drosselt auch die Quecksilberlampe die positive Phase ab. Da nur die negative Phase den Stromaustritt aus der Quecksilberelektrode zulässt, und die Polarität an den Elektroden der Lampe bei Wechselstrom wechselt, so muss durch eine besondere Vorrichtung der Quecksilberbogen dauernd erhalten werden. Man erzielt dies durch zwei an eine Gleichstromquelle angeschlossene Hilfselektroden aus Quecksilber, von denen die eine zugleich Wechselstrompol ist. Jedoch nutzt ein derartiger Apparat natürlich nur eine halbe Phase aus, wie die Aluminiumzelle; die andere, die positive halbe Phase, wird unterdrückt. Will man letztere auch ausnutzen, so braucht man vier in der von Grätz (vergl. Z. f. Elektroch. **1897**, 69) für eine Gleichrichtungsanlage mit Aluminiumzellen angegebenen Weise geschaltete Röhren. Dieses ist natürlich sehr umständlich. Daher haben die neueren Typen auch eine andere Schaltungsweise, bei der nur eine Röhre verwendet wird. Letztere hat zwei Eisenanoden und zwei Quecksilberelektroden, von denen die eine als Hilfselektrode dient. Jede Anode ist mit einem Ende der Sekundärspule eines Transformators verbunden, die eine Quecksilberelektrode mit der Mitte.

Auf diese Weise kann jeder beliebige Stromstoss die Lampe passieren; die Quecksilberelektrode bleibt stets negativ. Da jedoch die Lampe verlöschen würde, wenn die elektromotorische Kraft der Stromstösse auf den Wert Null herabsinkt, sorgt auch in diesem Falle eine Gleichstromquelle im Verein mit der Hilfselektrode für die Aufrechterhaltung des Bogens. Bei den neuesten Typen ist der Gleichstrom nur zum Anlassen der Lampe notwendig. Durch zwei in die positiven Stromkreise eingeschaltete Selbstinduktionsspulen werden die Phasen der beiden positiven Stromstösse so gegeneinander verschoben, dass die elektromotorische Kraft nicht auf den Wert Null herabsinken kann (vergl. Referat Elektrotechn. Zeitschr. **1905**, 951, Vortrag Dr. Steinmetz). Während theoretisch der Stromstärke für die Quecksilberlampe keine Grenze gegeben ist, schien dies für die Spannung des Wechselstromes der Fall zu sein. Bei höheren Spannungen bildeten sich zwischen den Quecksilberelektroden kleine Extraströme aus sogen. Leckströmen, die im weiteren den Hauptbogen störten. Jedoch ist es den Bemühungen Weintraubs und seiner Mitarbeiter gelungen, diesen Uebelstand zu beseitigen und

Lampen für 25000 Volt Wechselstrom zu konstruieren, allerdings nur für geringe Stromstärken bis zu 6 Amp.

Die für gewöhnliche Spannungen bestimmten Lampen liefern bis 30 Amp. Gleichstrom. Trotzdem der Nutzeffekt der neuesten Typen des Cooper-Hewitt-Umformers sehr hoch ist, bis zu 95 %, scheint der Einführung in die Praxis im grossen Maassstabe noch die geringe Haltbarkeit der Glasgefässe, das störende Geräusch und die noch nicht genügende Betriebssicherheit entgegenzustehen, selbst wenn es gelingen sollte, die Apparate für höhere Stromstärken herzustellen und vor allem die Lebensdauer der Lampen (etwa 100 Stunden) zu erhöhen.

VORTRÄGE.

Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse.

Von Prof. Dr. *H.* Freiherr *v. Jüptner*-Wien.

(Auszug aus einem Vortrag, gehalten am 3. November vor der Chemischen Gesellschaft Breslau.)

Der Vortragende glaubt die modernen Anschauungen dadurch am besten in die Praxis einführen zu können, dass er von rein mechanischen Vorstellungen ausgeht, die ja wohl am weitesten Verbreitung gefunden haben.

Die Vorgänge der Verdampfung und Kondensation lassen sich auf ein Heraus-, bezw. Hineinpumpen des Dampfes zurückführen, wobei die Dampftension — oder noch besser ihr Logarithmus — als Maass der „Verdampfungsenergie" gewählt werden kann. Die Dissociation fester Körper, die ein gasförmiges Zersetzungsprodukt geben, ist eine der Verdampfung ganz analoge Erscheinung. Beim $CaCO_3$ beispielsweise kann die CO_2 aus demselben heraus-, bezw. in das CaO hineingepumpt werden, wobei statt der Dampftension die Dissociationsspannung auftritt. In allen diesen Fällen ist die auftretende Tension nur von der Temperatur abhängig. Fasst man dementsprechend die Dissociation gleichfalls als Verdampfung auf, so lassen sich folgende Fälle unterscheiden: 1. Der Körper verdampft als Ganzes ohne Zersetzung (Verdampfung in engerem Sinne); 2. er verdampft gänzlich, zerfällt hierbei aber in lauter gasförmige Zersetzungsprodukte (HgO, NH_4Cl u. s. w.), und 3. er verdampft nur teilweise, d. h. er zerfällt und gibt neben gasförmigen Zersetzungsprodukten einen festen oder flüssigen Rückstand ($CaCO_3$).

Erhitzt man HgO und Hg an der Luft, so wird das HgO so lange nicht zerfallen können, als seine Dissociationsspannung kleiner ist als der Sauerstoffdruck der Luft, hingegen wird das Hg zu HgO oxydiert werden. Sobald jedoch die Dissociationsspannung des HgO grösser wird, kann Hg nicht weiter oxydiert werden, sondern es muss umgekehrt HgO zerfallen. Sind also die Dissociationsspannungen verschiedener Körper bekannt, so lässt sich aus denselben ermitteln, in welcher Weise sie, wenn man sie zusammenbringt, aufeinander einwirken.

Mit Hilfe einer von Nernst (Gött. Nachr. 906) unter Annahme konstanter Bildungswärme gegebenen Näherungsgleichung $\log p = -\frac{Q'}{4{,}57\,T} + 1{,}75 \log T + C$ wurden die Dissociationsspannungen einer Reihe von Oxyden des Fe und Mn berechnet und diese sowie ihre Logarithmen in zwei Diagrammen vorgeführt. Es zeigt sich, dass letztere Kurven nicht nur aus theoretischen, sondern auch aus praktischen Gründen vorzuziehen sind. Obwohl diese Kurven auf der nicht streng zutreffenden Annahme basieren, dass sich die Bildungswärmen mit der Temperatur nicht ändern, lassen sie doch ein ungefähres Bild über die Stabilität der verschiedenen Oxyde gewinnen. Unter anderem zeigen sie z. B., warum FeO schwerer reduzierbar sein muss als Fe_2O_3 oder Fe_3O_4, wodurch die chemische Bedeutung des Erzröstens klar gelegt wird.

Für eine Reihe von Oxyden des Eisens lassen sich jedoch mit Zugrundelegung der schönen Versuche von Baur und Glässner sowie von Schenck und Heller empirische Gleichungen für die Dissociationsspannungen gewinnen, die wenigstens bis etwa 1500° ab genauere Werte geben, als die früher entwickelten. Hierbei ist natürlich zu unterscheiden, ob der betrachtete Vorgang sich bei konstantem Volum oder bei konstantem Druck vollzieht. In einem Diagramm werden die Werte der Reaktionen $FeO = Fe + O$; $Fe_3O_4 = 3\,FeO + O$ und $Fe_3O_4 = 3\,Fe + 2\,O_2$ graphisch dargestellt. Alle drei Kurven schneiden sich in einem Punkte.

Bevor auf die Reduktion dieser Oxyde eingegangen werden kann, muss noch die Dissociation gasförmiger, bezw. solcher Körper betrachtet werden, die hierbei teilweise unzersetzt verflüchtigen. Hier hängen die Dissociationsspannungen nicht allein von der Temperatur, sondern auch vom Partialdruck des unzersetzten Restes dieser Körper ab. Bei den hüttenmännischen Prozessen werden hauptsächlich C und CO als Reduktionsmittel benutzt, weshalb in einem Diagramm die Logarithmen der Dissociationsspannungen von $CO = C + O$; $CO_2 = C + O_2$ und von $CO_2 = CO + O$ (mittels von J. Meyer gegebenen Gleichungen berechnet) neben jenen der früher angeführten Oxyde (alle bei konstantem Druck) vorgeführt sind. Aus diesen Diagrammen lassen sich die Vorgänge ableiten, die sich bei gegenseitiger Einwirkung der genannten Vorgänge abspielen werden. Wirkt beispielsweise fester C auf FeO ein, so lassen sich alle hierbei möglichen Vorgänge durch die beiden Gleichungen $FeO + C = Fe + CO$ und $2\,FeO + C = 2\,Fe + CO_2$ darstellen. Gleichgewicht wird dann eintreten, wenn der Sauerstoffdruck des entstehenden CO sowohl, als jener der CO_2 ebenso gross geworden ist, wie die Dissociationsspannung des FeO. Hieraus folgt weiter die schon von Schenck hervorgehobene Tatsache, dass einem solchen Gleichgewicht für jede bestimmte Temperatur nur ein ganz bestimmter Partialdruck des CO sowohl, als der CO_2 entspricht.

Schliesslich werden die gewonnenen Anschauungen zu einer kurzen Betrachtung der Vorgänge im Hochofen verwertet. Bei der hohen Temperatur in der Formenebene (etwa 2200° abs. nach Le Chatelier) ist die Dissociationsspannung des FeO etwa 1 Atm. Das Eisen kann somit durch den Sauerstoff des Windes nicht mehr oxydiert werden. Wir haben daher in dieser Ofenzone nur mehr die Wechselwirkungen zwischen Luftsauerstoff und Kohle, sowie zwischen letzterem und etwa noch vorhandenem FeO zu berücksichtigen. Ist kein FeO mehr vorhanden, so haben wir es eigentlich mit einem Generator zu tun, dessen Temperatur allerdings aussergewöhnlich hoch ist, weshalb nur CO, und zwar höchstens mit einem Partialdruck von 0,347 Atm., gebildet werden kann. Da überdies noch der Wassergehalt des Windes oxydierend auf die Kohle einwirkt, wobei H_2O und Kohlenwasserstoffe gebildet werden, muss dieser Druck sogar noch kleiner sein. Dementsprechend zeigen auch die meisten Analysen von Ofengasen aus diesem Niveau weniger als 34,7 Vol.-Proz. CO. Dieser Umstand beweist gleichzeitig auch, dass hier tatsächlich kein FeO mehr vorhanden war, denn sonst müsste bei der hohen Dissociationsspannung des

letzteren direkte Reduktion eintreten und der CO-Gehalt steigen, ja, eventuell sogar eine kleine Menge CO_2 gebildet werden. Solche Fälle kommen in der Praxis auch tatsächlich vor und beweisen, dass in der fraglichen Zone noch merkliche Mengen von FeO vorhanden waren, und liessen sich früher nicht erklären. Sie machen sich hauptsächlich dann bemerklich, wenn aus irgend einem Grunde die oxydierende Wirkung des Windes eine Abschwächung erleidet. So wurden gefunden: a) unmittelbar nach dem Abstich, während welchem der Wind abgestellt ist, 66,40% CO und 5,14% CO_2; b) unter der Formenebene (am Tümpel) 37,43 bis 75,9% CO und bis 1,4% CO_2; c) bei grösseren Gestellweiten gegenüber den Formen, wohin der Wind nicht mehr durchdringen konnte, 36,44 bis 48,52% CO und bis 0,68% CO_2.

Je höher der Gasstrom nach aufwärts steigt, desto tiefer sinkt die Temperatur und damit auch der Dissociationsdruck des FeO sowohl, als von CO und CO_2. So lange der Sauerstoffdruck der Reaktion $CO_2 = CO + O$ noch grösser ist, als der Dissociationsdruck von FeO, kann das CO nicht reduzierend wirken, ist also nur direkte Reduktion (durch C) möglich. Dementsprechend muss der CO-Gehalt der Gase mit der Höhe über den Formen wachsen, wenn in dieser Zone noch FeO vorhanden ist. Erst dort, wo die Dissociationsspannung des FeO grösser wird, als jene der Reaktion $CO_2 = CO + O$, kann die Reduktion durch CO beginnen, und von hier an sinkt der CO-Gehalt der Gase, während ihr CO_2-Gehalt steigt.

Noch weiter oben treffen die Gase mit höheren Oxydationsstufen des Fe zusammen, und diese werden zu FeO reduziert, weil die Dissociationsspannung der ersteren grösser ist als jene des letzteren. Bei etwa 800° abs. wird jedoch der Sauerstoffdruck von $Fe_3O_4 = 3\,FeO + O$ kleiner als die Dissociationsspannung von FeO. Unterhalb dieser Temperatur ist somit eine Oxydation von FeO möglich.

Bei niederer Temperatur kann übrigens auch die Dissociationsspannung von CO grösser werden, als jene von CO_2, und dann tritt die dem Hochofner recht unwillkommene Reaktion: $2\,CO = CO_2 + C$ ein. Dies wird um so leichter und früher der Fall sein, je grösser das Verhältnis $CO : CO_2$ wird, d. h. je weniger der C im Hochofen zur Reduktion ausgenutzt wurde.

Das Verhältnis $CO : CO_2$ wurde mit Recht schon von Gruner zur Beurteilung des Hochofenganges herangezogen. Der Logarithmus desselben ergibt sich unmittelbar aus dem letzterwähnten Diagramm als halbe Differenz der Koordinaten der Kurve für $CO_2 = CO + O$ und jener des betreffenden Oxydes. Diese Werte wurden in einem eigenen Schaubilde eingezeichnet, in welches auch die von Baur und Glässner ermittelten Versuchsdaten eingetragen sind. Beide stimmen bei höheren Temperaturen recht gut überein. Bei niederen Temperaturen hingegen nähern sich die Baurschen Werte für FeO den berechneten für Fe_3O_4 und umgekehrt, was vielleicht dadurch erklärt werden kann, dass bei niederer Temperatur die Dissociationsspannung des Fe_3O_4 ($= 3\,FeO + O$) kleiner ist, als jene des FeO.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Alfred Vogelsang. D. R.-P. Nr. 174555, Kl. 12i, Gruppe 8. Patentiert vom 22. 5. 04 ab, ausgegeben am 7. 9. 06. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von **Bleichlauge.** Um Platin zu sparen, nimmt man für elektrolytische Bleichlaugegewinnung bekanntlich möglichst dünne Pt-Folie, die in irgend einer Weise in einem Rahmen von nichtleitendem Material eingebaut ist. Nun setzt sich auf den nichtleitenden Rahmenteilen viel Schmutz, z. B. Kalk, an, der unter Umständen zu Kraft- und Stromverlusten führt. Der Schmutz muss mit Stäben abgekratzt werden, wobei man leicht die Pt-Folie verletzt. Die ganze vorliegende Erfindung besteht nun darin, dass die Folie noch ausserdem mit Leisten oder dergl. belegt ist, oder dass sie so eingebaut ist, dass die Rahmenteile sie merklich überragen, so dass man mit den langen Reinigungsstöcken nicht versehentlich das Platin berühren kann. H. D.

Gebr. Siemens & Co. D. R.-P. Nr. 176001, Kl. 21c Gruppe 1. Patentiert vom 4. 1. 05 ab, ausgegeben am 3. 9. 06. Verfahren zur Herstellung von geformten festen **Körpern aus Siliciumcarbid.** Siliciumcarbid wird mit Siliciummetall gemischt und, nötigenfalls unter Zugabe bindender Mittel, zu beliebigen Formen gepresst. Bei genügendem Pressdruck sind die Bindemittel meist unnötig, andernfalls nimmt man solche, die sich bei hoher Temperatur verflüchtigen, oder verkohlbare Bindemittel, wie Teer und dergl. Die geformten Körper werden in einer Stickstoffatmosphäre längere Zeit erhitzt, wobei sie erhebliche Mengen Stickstoff binden. Die wesentlichsten Eigenschaften dieser Masse sind: Sie ertragen 1000° und mehr, ohne sich zu verändern. Sie sind hart, an Stelle von Carborundum zum Schleifen verwendbar, sehr dicht und widerstandsfähig gegen Chemikalien, z. B. Chlor, und dementsprechend besonders als Anoden für feuerflüssige Elektrolyse brauchbar. Sie leiten gut und vertragen plötzliche Temperaturänderungen (Bespritzen mit Wasser, wenn sie glühend sind). H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 8. November 1906:

1b. M. 28784. Vorrichtung zur elektrischen Aufbereitung auf Grund der verschiedenen Abstossung der Gutteilchen von einem geladenen Leiter; Zus. z. Pat. 157038. Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln. 21. 12. 05.

12i. C. 13231. Verfahren zur Ausführung endothermischer Gasreaktionen mit Hilfe von in sauerstoffhaltigen Gasen zwischen geschmolzenen Metalloxyden überspringenden Licht- oder Flammenbogen. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Gelsenkirchen. 14. 12. 04.

12i. F. 21910. Verfahren zur Regenerierung von Abfallschwefelsäure verschiedener Herkunft. J. Fleischer, Orsova, Ung. 21. 6 06.

12i. P. 14076. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff

bei hoher Temperatur. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin. 2. 10. 02.

12l. Sch. 23845. Kristallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Kristallsoda und Glaubersalz. G. Schicht, Wien. 20. 5. 05.

12o. K. 31030. Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren; Zus. z. Anm. K. 30823. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 30. 12. 05.

12o. R. 21965. Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol. A. Reissert, Marburg a. L. 30. 11. 05.

12o. R. 22301. Verfahren zur Darstellung einer Diquecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol; Zus. z. Anm. R. 21965. A. Reissert, Marburg a. L. 12. 2. 06.

21h. G. 22279. Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Metallen, dessen Sohle gemäss Pat. 148253 eine mehrfach hin- und hergewundene Rinne zur Aufnahme des Schmelzgutes enthält; Zus. z. Pat. 148253. G. Gin, Paris. 18. 12. 05.

22f. F. 20662. Verfahren zur Darstellung von schwarzem Eisenoxyduloxyd. P. Fireman, Braddock Heights, V. St. A. 16. 9. 05.

22f. M. 23809. Verfahren zum unmittelbaren Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben. M. Malzac, Paris. 14. 7. 03.

40a. G. 21966. Verfahren zur Reinigung von gebrauchten Weissblechgegenständen behufs Entzinnung. Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr. 11. 10. 05.

Vom 12. November 1906:

1b. G. 21855. Verfahren zum Laden und Abladen magnetischer Erze oder dergl. vermittelst eines elektromagnetischen Kranes. G. A. Granström, Sala, und H. Lundbohm, Kiruna, Schweden. 11. 9. 05.

12h. A. 11009. Verfahren zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen leuchtenden oder dunklen Entladungen, z. B. zwecks Erzeugung von Ozon, Stickoxyden und Ammoniak. Graf A. de Montlaur, Paris. 31. 5. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 3. 6. 03 anerkannt.)

12o. V. 6090. Verfahren zur Darstellung einer Verbindung aus Dimethyläthylcarbinolhydrat, Chloralhydrat und Wasser. A. Voswinkel, Berlin. 4. 7. 05.

12p. M. 29772. Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin. W. Majert, Berlin. 15. 5. 06.

21b. R. 20867. Galvanisches Element. W. Rittberger, Berlin. 4. 3. 05.

21f. St. 9537. Verfahren zur Erhöhung der Lichtbogen-Temperatur, bezw. der Leuchtkraft von Elektroden aller Art, welche Erdmetalle, z. B. reines Aluminium, in Pulver- oder Körnerform enthalten. S. Strauss und A. von Radio-Radiis, Wien. 5. 12. 03.

21g. A. 13438. Schaltung für statische Gleichrichter, insbesondere Quecksilberdampfgleichrichter, welche parallel mit Sammlern auf eine stark schwankende Belastung arbeiten. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 28. 7. 06. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 1. 8. 05 anerkannt.)

48a. G. 22688. Verfahren zur galvanischen Herstellung von Kühlern für Motorfahrzeuge in ausschmelzbaren Formen. E. Gremli-Haller, Zollikon, Schweiz, und E. Weber-Schmid, Zürich. 3. 3. 06.

Vom 15. November 1906:

12h. S. 23017. Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. Westf. 6. 7. 06.

12l. O. 5116. Verfahren zur Darstellung von fein kristallisierter Soda ohne Hinterlassung von Mutterlauge. H. Ostermaier, München. 23. 2. 06.

40c. S. 20195. Verfahren zur Herstellung einer zur unmittelbaren weiteren Verarbeitung geeigneten schwefelfreien, silicium- und kohlenstoffarmen Nickelschmelze. Société Elektro-Métallurgique Française, Froges, Isère. 29. 10. 04. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 30. 10 03 anerkannt.)

40c. T. 10890. Verfahren zur Elektrolyse von Zinklaugen mit unlöslichen, durch eine poröse Scheidewand von der Kathode getrennten Kohlenanoden und unter Sättigung der Anodenflüssigkeit mit schwefliger Säure. C. J. Tossizza, Paris. 27. 12. 05.

48a. L. 22986. Verfahren zur Herstellung glänzender elektrolytischer Zinkniederschläge. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. 1. 8. 06.

Vom 19 November 1906:

12e. M. 27931. Vorrichtung zum Trennen von Gasgemischen vermittelst einer mit spiralförmig angeordneten Querwänden versehenen Zentrifuge. E. N. Mazza, Turin. 31. 7. 05.

12i. C. 14631. Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin. 22. 5. 06.

12k. T. 11221. Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen. J. Tcherniac, London. 14. 5. 06.

12o. C. 14261. Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid; Zus. z. Anm. C. 13918. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 16. 1. 06.

12o. C. 14360. Verfahren zur Darstellung von Santalolestern. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 12. 2. 06.

12o. H. 35041. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten; Zus. z. Pat. 169730. M. Kamel, Grünau, Mark. 21. 12. 03.

12o. H. 36794. Verfahren zur Gewinnung der alkoholischen Bestandteile des australischen Sandelholzöles. Heine & Co., Leipzig. 29. 12. 05.

12p. C. 14373. Verfahren zur Herstellung von *CC*-Dialkyliminobarbitursäuren (5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen). Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 16. 2. 06.

22f. B. 42236. Verfahren zur Herstellung einer lithoponähnlichen weissen Farbe. L. Brunet, Brioude, Frankr. 14. 2. 06.

22f. E. 10756. Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigem Lithopon. W. Ostwald, Gross-Bothen in S., und E. Brauer, Bochum. 1. 4. 05.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 15. November 1906:

12o. C. 13322. Verfahren zur Herstellung von Antimondoppellaktat mittels Calciumlaktat. 1. 2. 06.

Patentversagungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 15. November 1906:

10c. B. 37022. Verfahren zur Freilegung des gebundenen Wassers in mechanisch vorentwässertem Torf durch Einwirkenlassen von Wechselstrom auf den Torf. 27. 10. 04.

Vom 19. November 1906:

12e. B. 40092. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen. 15. 2. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 12. November 1906:

1b. 179790. Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzen und anderem Gut mittels eines durch ein Magnetfeld geführten magnetisierbaren Rostes. A. Zöller, Bonn. 23. 8. 05.

12e. 179602. Vorrichtung zur gegenseitigen unmittelbaren Beeinflussung von Gasen oder Dämpfen mit Flüssigkeiten. M. Drees, Bochum. 16. 12. 03.

12i. 179771. Verfahren zur Darstellung Wasserstoffsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 18. 6. 05.

12i. 179781. Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Magnesiumsuperoxyd unter Anwendung von Ammoniumsalzen. A. Krause, Berlin. 27. 7. 01.

12o. 179738. Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol; Zus. z. Pat. 177290. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. 2. 7. 05.

12p. 179759. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen; Zus. z. Pat. 166447. L. Lilienfeld, Wien. 14. 6. 03.

12q. 179627. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27. 11. 04.

17g. 179782. Luftverflüssigungs- und Sauerstoffgewinnungsverfahren mit teilweiser Wiedergewinnung der aufgewandten Arbeit. R. Mewes, Berlin. 28. 6. 04.

Vom 19. November 1906:

12h. 179825. Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme; Zus. z. Pat. 170585. Aktieselskabet Det Norske Kvälstofkompagni, Christiania. 1. 4. 06.

12h. 179882. Verfahren zur Durchführung endothermisch verlaufender Reaktionen in Gasen und Gasgemischen unter Anwendung des verbreiterten elektrischen Lichtbogens. K. Birkeland, Christiania. 5. 4. 03.

12i. 179826. Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. E. Merck, Darmstadt. 3. 3. 05.

12p. 179933. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30. 9. 02.

12q. 179916. Verfahren zur Darstellung eines Chloradditionsproduktes der Anthraflavinsäure. R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh. 19. 8. 05.

21b. 179805. Verfahren zur Erhaltung oder Wiederherstellung der Kapazität elektrischer Sammler. Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. 4. 2. 04.

ÖSTERREICH.-UNGAR. PATENTAUSZÜGE UND -NACHRICHTEN.

Oesterreich.

(Mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker, und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1. Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieses Blattes mitgeteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus Patentanmeldungen werden von dem angeführten Patentanwaltsbureau angefertigt.)

Ausgelegt am 1. Mai 1906, Einspruchsfrist bereits abgelaufen.

Kl. 48a. A. Classen, Aachen. Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen auf galvanischem Wege unter Verwendung eines Zusatzes von organischen Substanzen zum elektrolytischen Bade, dadurch gekennzeichnet, dass als Zusatzstoffe Lösungen von Glykosiden oder Phloroglykosiden, Phlorogluciden oder dergl., oder von stickstoffhaltigen Glykosiden oder deren Abkömmlingen, oder anstatt dieser Substanzen Extrakte von Pflanzen, Wurzeln oder Rinden, welche die genannten Substanzen oder eine derselben enthalten, benutzt werden.

Ausgelegt am 1. November 1906, Einspruchsfrist bis 1. Januar 1907.

Kl. 21b. E. L. Oppermann, London. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Vermischen der wirksamen Masse mit solchen Stoffen, welche, wie z. B. tierische Haare, Wolle oder dergl., im Betriebe des Elementes von selbst wieder entfernt werden und in der Platte Hohlräume hinterlassen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Stoffe in einem sehr fein zerkleinerten Zustande verwendet werden.

Ausgelegt am 15. November 1906, Einspruchsfrist bis 15. Januar 1907.

Kl. 21h. Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin. Einrichtung zum Laden transportabler Sammlerbatterieen. Eine Hilfsbatterie wird der zu ladenden Hauptbatterie im Anfang der Ladung vorgeschaltet und am Schlusse der Ladung zwecks Erhöhung der Ladespannung entgegengeschaltet. Dies erfolgt mit Hilfe eines besonderen Umschalters.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 17. Oktober 1906:

1905.

20380. Bousfield (Mackay & Beckwith). Behandlung von sulfidischen Erzen.

25672. Turton. Metallextraktion aus Erzen.

1906.

926. Goldschmidt. Goldschmidt- oder aluminothermischer Prozess.

6569. Townsend. Reduktion von sulfidischen Erzen oder Verbindungen.

9393. L'Hommedieu. Elektroplattierapparat (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 22. 4. 05).

12401. Häusser. Methode zur Darstellung von Stickstoffoxyden durch Explosion und Explosionsmotore (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 31. 5. 05).

Vom 24. Oktober 1906:

1905.

20770. Hatfield und Reason Manufacturing Co. Kathoden.

20884. Kühne. Verfahren zur Darstellung oder Isolierung von Metallen, Metalloïden und Legierungen.

21279. Fippard. Elektrische Batterie.

21534. Jungner. Darstellung von Elektroden für elektrische Sammler mittels kontinuierlich arbeitender

Maschinen (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 10. 6. 25).

21535. Berglund. Isolation für Akkumulatoren mit alkalischem Elektrolyten.

1906.

2071. Cowper Coles. Erzeugung von Ornamenten auf metallischen Oberflächen.

16176. Knothe. Apparat zur Beaufsichtigung von hydroelektrischen Bädern.

18565. Schneider. Sekundärbatterieen oder Akkumulatoren.

Vom 31. Oktober 1906:

1905.

14972 A. Brit. Thomson-Houston Co. (General Electric Co.). Darstellung von Glühlampenfäden aus Thorium (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 20. 7. 05).

19425. Oldenbourg. Elektrokapillarer Apparat.

21383. Bastian & Calvert. Methode, um Drähte oder andere metallische Leiter in Gläser hermetisch dicht einzukitten, z. B. in Blei-, Jenaer oder Quarzglas.

21549. Slater. Prozess zur Extraktion von *Au*, *Ag* und anderen Metallen aus metallhaltigen Stoffen.

21949. Digby. Darstellung von Hypochloritlösungen durch Elektrolyse.

22235. Baker & Smith. Verfahren und Apparat zur Behandlung von sulfidischen Erzen.

1906.

9750. O'Brien (Chambaud). Aluminiumlegierungen und Verfahren zur Darstellung.

Vom 7. November 1906:

1906.

799. Estländer. Apparat zum Galvanisieren von Metallen.

2465. Hermite. Elektrolytischer Apparat.

3680. Det Norske Aktieselskabet for Elektrokemisk Industrie und Halvorsen. Darstellung von konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4 aus Nitrosulfonsäure und Nitroschwefelsäure (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 15. 2. 05).

11675. Brindley. Schmelzen von Stoffen durch Elektrizität.

19732. Kronen. Darstellung von basischen Bleisalzen, die unlöslich in Wasser sind.

24352. Viel. Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Legierungen, besonders *Al*, *Si* u. s. w., aus ihren Oxyden und Apparate dazu.

BÜCHERSCHAU.

Meyers grosses Konversations-Lexikon. Sechste Auflage. 20 Bände in Halbleder gebunden zu je 10 Mk., in Prachtband zu je 12 Mk. 14. Band. Verlag des Bibliographischen Institutes, Leipzig und Wien.

Wie sehr das Lexikon seine Aufgabe erfüllt, ein zuverlässiges Bild des heutigen Wissens zu geben, auch besonders auf technischem und industriellem Gebiete, zeigen in diesem Bande wieder eine Reihe gut gelungener und mit höchst instruktiven Abbildungen versehener Artikel. Es sei z. B. auf die Artikel über Motore, Mühlen, nautische Instrumente u. s. w. hingewiesen. Auch die Chemie hat in diesem Bande eine Anzahl wichtiger Artikel aufzuweisen, und zwar sind dieselben durchweg sachgemäss und dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechend abgefasst, z. B. der Artikel Molekulargewicht (bei dem allerdings die beiden am Schluss genannten Bücher kein Bild von der Literatur geben, es hätte vielmehr auf alle modernen Lehrbücher verwiesen werden können); sämtliche Artikel über Molekel und Molekular sind durchaus ausreichend. Bei den Molekularverbindungen hätten die Arbeiten von Werner erwähnt werden können. Weiter sind zu nennen die Artikel über Nickel, wo die elektrometallurgische Seite besonders ausführlich erwähnt ist, Nitroverbindungen, Natrium u. s. w. Bei Natrium hätte statt des in der Technik nicht angewendeten Grabauschen Apparates ein neuerer Apparat abgebildet werden können, und bei Na_2O_2 sind die neuesten Methoden nicht erwähnt. Abgesehen von diesen Kleinigkeiten ist der Band inhaltlich und in Bezug auf Abbildungen glänzend.

H. D.

Auskunftsbuch für die chemische Industrie. Von **H. Blücher.** V./VI. Jahrgang. 1270 S. Verlag von G. Ziemsen, Berlin. Preis geb. 10 Mk.

Das Handbuch hat sich nun fünf Jahre gehalten, sicher ein Zeichen dafür, dass es einem Bedürfnis entgegengekommen ist. Der billige Preis würde natürlich unmöglich sein, wenn nicht die sehr zahlreichen Anzeigen, die vielfach in den Text eingeflochten sind, einen grossen Teil der Herstellungskosten trügen. Die Anzeigen sind aber nicht auffällig und nirgends störend, vielfach sogar nützlich, indem sie auch gleichzeitig als Preisverzeichnis dienen können, wie denn überhaupt die bei Chemikalien, Apparaten u. s. w. angegebenen Preise dem Buche nur zum Vorteil gereichen. Es ist eine Art chemisches Konversationslexikon, alphabetisch nach Stichworten geordnet, und zwar scheint man alles darin zu finden, worüber der Handels-Chemiker Auskunft haben möchte, wenigstens haben Stichproben des Referenten jedesmal Erfolg gehabt. Auch der wissenschaftliche Chemiker wird wegen der vielen Tabellen und sonstiger technischer und Handelsauskünfte das Buch häufig mit Erfolg zu Rate ziehen. Literatur ist natürlich nicht angegeben, abgesehen von deutschen Patentschriften. Dass hier und da Stellen sind, die vielleicht anders dargestellt werden könnten, ist bei dem kolossalen Material, das in dem Buche verarbeitet ist, nicht zu verwundern. So ist z. B. bei den Elementen die Zusammensetzung des Clark-Elementes unrichtig angegeben, und das ebenso wichtige Weston-Element fehlt ganz. — Das Buch wird sich gewiss zu den alten viele neue Freunde erwerben. H. D.

Die elektrische Telegraphie. Von **Werner von Siemens.** 2. erweiterte Auflage. Herausgegeben von Dr. **L. Graetz.** Verlag von K. W. Mecklenburg, vormals Richter. Berlin 1906. Preis geb. 1,50 Mk., brosch. 1,20 Mk.

Die kleine, in stilistischer und didaktischer Beziehung musterhaft geschriebene Broschüre war lange Zeit aus dem Buchhandel verschwunden. Wie das Vorwort mitteilt, hat Siemens stets die Absicht gehabt, es nach dem modernen Stand neu herauszugeben, ist aber darüber hinweg gestorben. Es ist erfreulich, dass der Herausgeber, der in der Kunst der einfachen und klaren Darstellung schwieriger physikalisch-technischer Probleme anerkannter Meister ist, sich der verwaisten kleinen Schrift angenommen hat. Die Telegraphie ist eine sehr konservative Technik, die sich die alten bewährten Methoden vielfach fest und unverändert durch die vielen Jahre hindurch erhalten hat, und so ist die Form, die Siemens dem Inhalt ge-

geben hat, noch immer modern. Allerdings musste eine Anzahl von Fortschritten eingefügt werden, z. B. Typendruck, automatische und Schnelltelegraphie, Mehrfach-Telegraphie und vor allem auch die drahtlose Telegraphie. Dass das Buch jedem Laien und Nichtlaien auf das wärmste empfohlen werden kann, brauche ich nach dem oben Gesagten nicht hinzuzufügen. H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Das Deutsche Museum. Historische Skizze von Albert Stange. 125 S. Verlag von Oldenbourg, München-Berlin. Preis brosch. 3 Mk.

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie in elementarer Darstellung. Von F. W. Küster. 12 Lieferungen à 1,60 Mk. Lieferung I. Verlag von Winters Verlagsbuchhandlung, Heidelberg. 1906.

Elektron, der erste Grundstoff. Von J. R. Rydberg. 30 S. Verlag von Jung, Berlin. Preis 1 Mk.

Bases d'une théorie mécanique de l'électricité. Von M. Séligmann-Lui. 208 S. mit 47 Figuren. Verlag von Dunod & Pinat, Paris Preis 3 Frs.

Fortschritte der Elektrotechnik. Von K. Strecker. 19. Jahrgang. IV. Heft: Das Jahr 1905. Verlag von J. Springer, Berlin. Preis 11 Mk.

Manuel de manipulations d'électrochimie. Von C. Marie. Vorrede von H. Moissan, Tabellen gesammelt von G. Noel. 166 S. mit 57 Figuren. Verlag von Dunod & Pinat, Paris. 1906. Preis brosch. 8 Fr., geb. 9.50 Fr.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für 1906. Von J. M. Eder. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 8 Mk.

Armour Institute of Technology. Chicago. Jahrbuch 14. 1906/07.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von M. Le Blanc. Vierte Auflage. 320 S. mit 25 Figuren. Verlag von Leiner, Leipzig. 1906. Preis geh. 6 Mk., geb. 7 Mk.

Theoretische Chemie. Von W. Nernst. 5. Auflage. I. Hälfte. 430 S. mit 32 Figuren. Verlag von Enke, Stuttgart. 1606.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Darmstadt. Die Privatdozenten A. Kolb (Chemie) und B. Neumann (Hüttenkunde und Elektrochemie) wurden zu a. o. Professoren ernannt.

London (Royal Society). Die Copley-Medaille erhielt Professor E. Metschnikoff, die Rumford-Medaille Professor Callendar, die Davy-Medaille Professor R. Fittig.

München. Die Münchener Akademie der Wissenschaften ernannte den Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums Professor Vogel zum korrespondierenden Mitglied. — Aus den Zinsen der Adolf v. Baeyer-Jubiläums-Stiftung hat die Bayerische Akademie der Wissenschaften bewilligt: dem Privatdozenten für Chemie Dr. H. Wieland-München zur Anschaffung von Chemikalien 300 Mk., dem a. o. Professor für anorganische Chemie Dr. K. Hofmann-München zur Beschaffung radioaktiver Schwermetalle 300 Mk., dem Privatdozenten für Chemie Dr. J. Sand-München zur Beschaffung von Vorrichtungen für physikalisch-chemische Messungen 200 Mk. — Dem Deutschen Museum wurden durch Professor Curtius Sammlungen chemischer Präparate aus dem Heidelberger Chemischen Institut überwiesen.

Parma. a. o. Prof. Dr. G. Bruni-Mailand wurde zum o. Professor der allgemeinen Chemie ernannt.

Wien. Mit dem Neubau des Physikalischen Instituts der Universität wird im Frühjahr 1907 begonnen; die chemischen Institute der Universität und der Technischen Hochschule sollen ebenfalls neu gebaut werden.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Hauptversammlung 1907.

Die Hauptversammlung soll vom 9. bis 12. Mai 1907 in Hamburg stattfinden. Die Anmeldung von Vorträgen und Anträgen wird rechtzeitig erbeten, besonders bald aber die Nennung von Fragen, deren Behandlung in zusammenhängenden Referaten wünschenswert erscheint.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 14. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1073. Klimmer, Dr. Kurt, Direktor der Solvaywerke, Osternienburg, Post Trebbichau bei Cöthen; durch A. Erlenbach.

„ 1074. Brunner, Alfred, Diplom-Chemiker, Manchester, 18 Oak Road, Higher Crumpsall; durch F. Foerster.

„ 1075. Dain, Henry, Licencie es science, 5 rue Perignon, Paris 15c; durch Ch. Marie.

Nr. 1076. Frary, Francis C., Berlin NW., Luisenstrasse 67, III; durch K. Arndt.

„ 1077. Genthe, Dr. A., Leipzig, Linné-Strasse 2; durch Julius Wagner.

„ 1078. Jüttner, Oberlehrer Dr. F., Breslau, Wilhelmsufer; durch O. Sackur.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1133. Smit, Professor Delft, Rotterdamsche Weg 161.

Adressenänderungen.

Nr. 192. Lunge, jetzt: Zürich V, Rämi-Strasse 56.

„ 264. Liebenow, jetzt: Berlin-Wilmersdorf, Nassauische Strasse 3.

„ 421. Nasini, jetzt: Pisa, Universitätslaboratorium.

„ 895. Trautz, jetzt: Freiburg i. B., Goethe-Str. 60.

„ 1014. Werner, jetzt: Berlin W. 10, Friedrich Wilhelm-Strasse 12.

„ 1036. Pizzighelli, jetzt: Mailand, Via Guicciradini 5.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 7. Dezember 1906. Nr. 49. (S. 881—896.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ORGANISCHE ELEKTROCHEMIE.

(Fortsetzung von Heft 36, S. 689.)

2. Elektrochemische Reduktionen.

J. Tafel und Br. Emmert geben (Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 433 bis 450 [1906]) eine Zusammenfassung ihrer Beobachtungen über die elektrochemische Reduktion des Succinimids. Da eine Veröffentlichung J. Tafels in dieser Zeitschrift **12**, 112 bis 122 (1906) grossenteils den nämlichen Gegenstand unter den nämlichen Gesichtspunkten behandelt, brauchen hier nur wenige Sätze wiedergegeben zu werden.

Die Reduktion verläuft nahezu vollständig nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \Big\rangle NH + 4\,H = H_2O + \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \Big\rangle NH;$$

neben Pyrrolidon entstehen nur Spuren von Pyrrolidin:

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \Big\rangle NH;$$

Als schwer zu reduzierender Stoff erfordert Succinimid eine hohe kathodische Ueberspannung und wird deshalb nur an Kathoden aus *Hg*, *Pb* und *Cd* angegriffen. *Pb* besitzt eine spezifische günstige Wirkung, welche besonders deutlich am *Pb*-Schwamm zu beobachten ist; überdies steigert sich während des Versuches die Reduktionskraft der Kathode, da eine Selbstpräparierung eintritt. Eine mit *Pb*-Schwamm überzogene *Pb*-Elektrode reduziert kräftiger als eine glatte, und die Selbstpräparierung beruht auf einer oberflächlichen Schwammbildung. Auch die Konzentration der Schwefelsäure beeinflusst die Reduktionswirkung; beim Succinimid steigt die Wirkung mit zunehmender Konzentration bis zu einem Gehalt von 65 % H_2SO_4 und fällt weiterhin stark ab. Beim Kaffeïn liegt die günstigste Konzentration bei 30 % H_2SO_4. Succinimid wird beim Schütteln mit Bleischwamm und Schwefelsäure nicht reduziert; somit scheint es sich bei der elektrochemischen Reduktion an einer *Pb*-Kathode um eine katalytische Beschleunigung derselben durch das Blei zu handeln; beim Kaffeïn ist dies nicht der Fall. Die Beziehungen zwischen Kathodenpotential und Nutzeffekt sind sehr verwickelt.

Ueber die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure äussern sich J. Tafel und Br. Emmert (Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 349 bis 373 [1905]). Für diese bei der Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe wichtige Erscheinung wird auf Grund zahlreicher Versuche eine hypothetische Erklärung gegeben, auf welche an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Kampfersuccinimids (Formel I) haben Tafel und Eckstein (Ber. **34**, 3274 [1901]; Z. f. Elektroch. **8**, 218, Ref) zwei isomere Kamphidone erhalten, denen die Formeln II und III zukommen müssen und die einstweilen als α- und β-Kamphidon unterschieden wurden. Diese Unbestimmtheit bringen nunmehr J. Tafel und H. Bublitz (Ber. **38**, 3806 bis 3812 [1905]) zur Erledigung mittels der Graebeschen Reaktion, welche vom Phtalimidin über das Nitrosophtalimidin zum Phtalid führt:

$$C_6H_4 \Big\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \Big\rangle \rightarrow C_6H_4 \Big\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \Big\rangle \rightarrow C_6H_4 \Big\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Die Graebesche Reaktion musste hier zur Entscheidung führen, welche der beiden Formeln II und III dem α- und welche dem β-Kamphidon zukommt; denn die Einwirkung von Alkali auf die Nitrosoverbindungen der beiden Kamphidone liess die Bildung der Alkalisalze zweier Oxysäuren erwarten, die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Laktone (Kampholide) (IV und V) übergehen.

$$\text{I: } \begin{matrix} CH_2 - C(CH_3) - CO \\ CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \quad NH \\ CH_2 - CH \text{———} CO \end{matrix} \qquad \text{II: } \begin{matrix} CH_2 - C(CH_3) - CO \\ CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \quad NH \\ CH_2 - CH \text{———} CH_2 \end{matrix}$$

$$\text{III: } \begin{matrix} CH_2 - C(CH_3) - CH_2 \\ CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \quad NH \\ CH_2 - CH \text{———} CO \end{matrix} \qquad \text{IV: } \begin{matrix} CH_2 - C(CH_3) - CO \\ CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \quad O \\ CH_2 - CH \text{———} CH_2 \end{matrix}$$

$$\text{V: } \begin{matrix} CH_2 - C(CH_3) - CH_2 \\ CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \quad O \\ CH_2 - CH \text{———} CO \end{matrix}$$

Eines dieser Laktone haben Baeyer und Villiger (Ber. **32**, 3631 [1899]) bereits dargestellt durch Oxydation von Kampfer mit Sulfomonopersäure:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - C(CH_3) - CO & & CH_2 - C(CH_3) - CO \\ \quad CH_3 \cdot C \cdot CH_3 & + O = & \quad CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \quad O \\ CH_2 - CH \text{———} CH_2 & & CH_2 - CH \text{———} CH_2 \end{array}$$

Dasselbe muss die Formel IV besitzen und da aus dem α-Kamphidon dieses Kampholid IV durch die Graebesche Reaktion entsteht, so entspricht das α-Kamphidon der Formel II, folglich das β-Kamphidon der Formel III.

Nach R. Willstätter und H. Veraguth (Ber. **38**, 1984 bis 1991 [1905]) verhält sich Pseudopelletierin bei der elektrochemischen Reduktion wie sein Ringhomologes, das Tropinon. Tropinon liefert neben Tropin und dem stereomeren ψ-Tropin auch Tropan (D. R.-P. Nr. 96362, 115517; Z. f. Elektroch. **7**, 627).

$$\begin{array}{lll} CH_2 - CH - CH_2 & & CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad\; NCH_3 \;\; CO & \rightarrow & \quad\; NCH_3 \;\; CHOH \rightarrow \\ CH_2 - CH - CH_2 & & CH_2 - CH - CH_2 \\ \text{Tropinon} & & \text{Tropin} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} & CH_2 - CH - CH_2 \\ \rightarrow & \quad\; NCH_3 \;\; CH_2 \\ & CH_2 - CH - CH_2 \\ & \text{Tropan} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} CH_2 - CH - CH_2 & & CH_2 - CH - CH_2 \\ CH_2 \quad NCH_3 \quad CO & \rightarrow & CH_2 - NCH_3 \quad CHOH \rightarrow \\ CH_2 - CH - CH_2 & & CH_2 - CH - CH_2 \\ \text{Pseudopelletierin} & & \text{Methylgranatolin} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} & CH_2 - CH - CH_2 \\ \rightarrow & CH_2 \quad NCH_3 \quad CH_2 \\ & CH_2 - CH - CH_2 \\ & \text{Methylgranatanin} \end{array}$$

Die elektrochemische Reduktion des Pseudopelletierins ist schon von Piccinini (Gaz. chim. ital. **29**, 115 [1899]) ausgeführt worden. Von J. Tafel ausgeführte Versuche haben 68,7 % der theoretischen Ausbeute an Methylgranatanin neben geringen Mengen der beiden stereomeren Granatoline geliefert unter folgenden Bedingungen: 10 g Pseudopelletierin mit 50 prozentiger Schwefelsäure zu 100 ccm gelöst; *Pb*-Kathode von 50 qcm Oberfläche; Stromkonzentration 12 Amp. für 100 ccm; Wasserkühlung; Dauer der Elektrolyse $1\frac{1}{2}$ Stunden. Hierauf Neutralisation des Elektrolyten mit Alkali und weiterer Zusatz von so viel Alkali, um gerade die Basen aus ihren Salzen frei zu machen. Abtreiben mit Wasserdampf, so lange das Destillat beim Erwärmen sich noch trübt; die ausgeätherte und über *KOH* getrocknete Base — Methylgranatanin — siedet bei 196 bis 199° und schmilzt bei 55 bis 58°. Macht man den Rückstand von der Dampfdestillation stark alkalisch, so lassen sich die zwei stereomeren Methylgranatoline mit Dampf übertreiben und nachher durch fraktionierte Kristallisation ihrer Benzoylverbindungen aus Alkohol trennen.

M. Freund und P. Horkheimer (Ber. **39**, 818 [1906]) haben Cytisin nach dem Tafelschen Verfahren (schwefelsaure Lösung, *Pb*-Kathode) der elektrolytischen Reduktion unterworfen und in Hydrodesoxycytisin übergeführt. Der *H*-Verbrauch entspricht einer Aufnahme von 10 *H* auf 1 Mol Cytisin; die Analyse des Produktes macht aber einen Verlauf nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{14}N_2O + 8\,H = H_2O + C_{11}H_{20}N_2$$

wahrscheinlich. Vermutlich findet eine Nebenreaktion statt, welche den Mehrverbrauch an *H* bedingt.

Die Farbwerke vorm. Durand Huguenin & Co. beanspruchen im D. R.-P. Nr. 164320 (1905) ein Verfahren zur Darstellung der im D. R.-P. Nr. 108550 (1898) beschriebenen Leukogallocyanine, darin bestehend, dass man die Reduktion der gelösten oder aufgeschlämmten Farbstoffe im elektrolytischen Bade ausführt. Die Reduktion verläuft im Sinne der Gleichung:

O, OH, O, N, COOH, $N(CN_3)_2$ $+ 2\,H$

Dimethylaminooxyphenoxazonkarbonsäure = Gallocyanin.

= HO, OH, O, $N(CH_3)_2$, COOH, N, H

Leukogallocyanin.

und lässt sich beispielsweise folgendermaassen verwirklichen:

Im Kathodenraum einer Zelle befindet sich eine Mischung von 600 g H_2O und 25 g H_2SO_4, in welche man 30 g Gallocyanin *DH* einrührt. Kathode ist ein *Pb*-Blech von 1 qdm wirksamer Oberfläche. Der Anodenraum enthält 30 prozentige H_2SO_4 und eine *Pb*-Anode. Temperatur 70 bis 80°, Stromdichte 1,5 Amp/qdm. Gegen Ende des Versuches schlägt die Farbe in Schmutziggrün um und die Leukoverbindung fällt als kristalliner Niederschlag aus, dessen Menge beim Abkühlen noch etwas zunimmt.

Durch einfache Filtration gewinnt man das gewünschte Leukogallocyanin.

Das D. R.-P. Nr. 163842 (1903) von Kinzlberger & Co. beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, Glyoxylsäureestern, Glyoxylsäureamid sowie von Phenylglycin und dessen Abkömmlingen durch elektrochemische Reduktion von Oxalsäure und deren Abkömmlingen (vergl. Z. f. Elektroch. **11**, 276, Ref.). Es werden *Pb*-Elektroden und Diaphragmen verwendet und die Temperatur durch Wasserkühlung auf Zimmerwärme erhalten. Als Beispiele findet man die Darstellung von Glyoxylsäure:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ COOH, \end{matrix}$$

von Glyoxylsäuremethylester und Glyoxylsäureamid, sowie von Phenylglycin:

$$\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 4H = H_2O + \begin{matrix} CH_2NHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

und Phenylglycinkarbonsäure beschrieben.

Man löst beispielsweise 10 g Oxalsäure in 100 g $2\frac{1}{2}$ prozentiger Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit und elektrolysiert mit einem Strome von 3 Amp. bei einer Stromdichte von 3 Amp/qdm und einer Spannung von etwa 5,2 Volt während 2 Stunden. Durch Titration mit Phenylhydrazinlösung wird die Zunahme an Glyoxylsäure verfolgt und die Elektrolyse abgebrochen, wenn das Maximum erreicht oder eben überschritten ist. Mittels Baryt wird die erhaltene Glyoxylsäurelösung von restlichen kleinen Mengen Schwefelsäure befreit und ist dann, abgesehen von Spuren Glykolsäure, frei von Verunreinigungen.

Ueber die elektrochemische Reduktion der Kohlensäure haben früher A. Coehn und St. Jahn (Ber. **37**, 2826 bis 2842 [1904]) ausführlich berichtet. R. Ehrenfeld macht dazu eine ergänzende Mitteilung (Ber. **38**, 4138 bis 4143 [1905]), ausgehend von der Beobachtung, dass bei der quantitativen Bestimmung von *Fe* durch kathodische Fällung aus einer Lösung von Ferrichlorid und Ammoniumkarbonat das *Fe* sehr stark kohlenstoffhaltig (karbidhaltig) ist. Die Angaben von Coehn und Jahn werden bestätigt und die Bildung von Ameisensäure bei der Elektrolyse von Ammoniumkarbonat an Kathoden aus blankem wie aus amalgamiertem *Zn* nachgewiesen. Zugleich wird festgestellt, dass unter den nämlichen Bedingungen aus Ammoniumkarbamat NH_2COONH_4 keine Ameisensäure entsteht.

Nachdem durch Tafel und Friedrichs (Ber. **37**, 3187 [1904]), sowie durch Mettler (Ber. **37**, 3692 [1904]) die elektrolytische Reduktion von Estern der aromatischen Säuren bekannt geworden ist, berichtet nunmehr C. Mettler (Ber. **38**, 1745 bis 1753 und auch 2810 [1905]) über die Reduktion freier aromatischer Säuren. Der Verlauf der Reaktion ist ähnlich dem bei Estern; aus Benzoësäure entsteht beispielsweise Benzylalkohol:

$$C_6H_5 \cdot COOH + 4H = H_2O + C_6H_5 \cdot CH_2OH.$$

Als Kathodenmaterial bewährt sich auch hier *Pb*; *Hg* bietet keine Vorteile. Meist sind die Ausbeuten recht gut. Hydrierung des Benzolkernes tritt nicht ein; im Kern gebundenes Halogen bleibt unangegriffen, so dass das Verfahren sich als ein wertvoller Weg zur Gewinnung einer Reihe von aromatischen Alkoholen empfiehlt, die bisher schwer oder gar nicht zugänglich waren.

Benzylalkohol aus Benzoësäure. In den Kathodenraum eines Becherglases bringt man eine Lösung von 30 g konzentrierter H_2SO_4, 70 g Sprit und 20 g Benzoësäure. Der durch eine Tonzelle gebildete Anodenraum enthält 30 prozentige Schwefelsäure und eine *Pb*-Anode; als Kathode dient ein präpariertes *Pb*-Blech von 100 qcm Oberfläche. Man elektrolysiert mit 10 Amp. und erhält durch Wasserkühlung die Temperatur auf 20 bis 30°. Im Verlauf des Versuches trägt man weitere 20 g Benzoësäure ein; sobald diese sich nicht mehr nachweisen lässt, was nach Zufuhr von etwa 80 Amp.-Stunden der Fall ist, unterbricht man den Strom. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Benzylalkohol aus; man trennt und gewinnt den Rest durch Ausäthern. Nach dem Trocknen über ausgeglühtem Natriumsulfat wird destilliert; das bei 716 mm Druck zwischen 195 bis 201° siedende Oel ist reiner Benzylalkohol. Die Ausbeute beträgt 30 g, entsprechend 85 % der berechneten Menge.

Mit gleich günstigem Ergebnis kann man auch als Kathodenflüssigkeit eine Mischung aus 30 g H_2SO_4, 35 g Sprit und 35 g H_2O benutzen, bei 50 bis 60° arbeiten und die 40 g Benzoësäure allmählich eintragen. Schon während der Reduktion scheidet sich reiner Benzylalkohol als Oelschicht auf der Oberfläche ab.

m-Brombenzylalkohol aus *m*-Brombenzoësäure: [Benzolring mit $COOH$ und Br] → [Benzolring mit CH_2OH und Br].

Versuchsbedingungen ungefähr wie oben; Badtemperatur 50 bis 60°; Ausbeute 14 g Alkohol aus 20 g Säure; *m*-Brombenzylalkohol wird als farbloses, bei 711 mm Druck zwischen 252 bis 253° siedendes Oel erhalten.

Aehnlich lässt sich aus *m*-Chlorbenzoësäure $\underset{(3)}{Cl}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$ *m*-Chlorbenzylalkohol $\underset{(3)}{Cl}C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2OH}$, aus *o*-, bezw. *p*-Chlorbenzoësäure *o*-, bezw. *p*-Chlorbenzylalkohol gewinnen.

o-Aminobenzylalkohol aus Anthranilsäure:

$$\text{COOH (}NH_2\text{)} \rightarrow CH_2OH \text{ (}NH_2\text{)}.$$

In den Kathodenraum bringt man eine Lösung von 5 g Anthranilsäure in 100 ccm 15prozentiger Schwefelsäure und verhindert während der Elektrolyse ein Ansteigen der Temperatur über 30⁰ durch Wasserkühlung. Nach beendeter Stromzufuhr macht man die Kathodenflüssigkeit mit festem Ammoniumkarbonat alkalisch, filtriert vom ausgeschiedenen Harz ab, sättigt das Filtrat mit Ammoniumsulfat und äthert wiederholt aus. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat wird der Aether abgedunstet; es bleiben 3,1 g *o*-Aminobenzylalkohol als rasch erstarrendes Oel zurück. *o*-Nitrobenzoësäure eignet sich gleichfalls als Ausgangsmaterial für diese Reduktion.

m-Aminobenzylalkohol aus *m*-Nitrobenzoësäure:

$$COOH \text{ (}NO_2\text{)} + 10\,H = 3\,H_2O + CH_2OH \text{ (}NH_2\text{)}.$$

10 g *m*-Nitrobenzoësäure werden in 30prozentiger alkoholischer Schwefelsäure bei einer Temperatur von 40⁰ in üblicher Weise kathodisch reduziert. Nach Zufuhr von 30 Amp.-Stunden verdünnt man die hellbraune Lösung mit Wasser, macht mit Ammoniumkarbonat alkalisch, sättigt mit Ammoniumsulfat und äthert 20mal aus. Der über geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten 5,9 g eines bald erstarrenden Oeles, das aus viel hochsiedendem Ligroin umkristallisiert wird. So gewinnt man den bisher unbekannten *m*-Aminobenzylalkohol in weissen Kristallnadeln, die bei 92⁰ schmelzen und sich in Alkohol wie in Wasser leicht lösen.

Aus *m*-Oxybenzoësäure erhält man leicht und in guter Ausbeute den *m*-Oxybenzylalkohol:

$$COOH \text{ (}OH\text{)} \rightarrow CH_3OH \text{ (}OH\text{)}.$$

Da bisher nur aliphatische Ester aromatischer Säuren elektrolytisch reduziert worden sind, so hat C. Mettler unter den ähnlichen Bedingungen auch Versuche mit aromatischen Estern angestellt und normalen Verlauf der Reduktion beobachtet. Er beschreibt die Reduktion von Benzoësäurephenylester zu Benzylphenyläther:

$$C_6H_5 \cdot COOC_6H_5 \longrightarrow C_5H_5 \cdot CH_2OC_6H_5$$

und von Benzoësäurebenzylester zu Dibenzyläther:

$$C_6H_5 \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2OCH_2 \cdot C_6H_5.$$

Die elektrochemische Reduktion von Estern aromatischer Säuren als Verfahren zur Darstellung von aromatischen Alkoholen und deren Aethern hat sich C. Mettler durch das D. R.-P. Nr. 166181 (1904) schützen lassen. Die Patentschrift bringt als Beispiele die Reduktion von Benzoësäureäthyl- und -phenylester, Benzoësäurebenzylester und *m*-Brombenzoësäureäthylester.

Nach J. Petersen (Overs. over det Kgl. Danske Videnskab. Selsk. Forh. 1905, 137 bis 149) wird Oelsäure in befriedigender Ausbeute zu Stearinsäure kathodisch reduziert in saurer alkoholischer Lösung unter Benutzung einer *Ni*-Drahtnetzkathode, einer *Pt*-Anode, eines Diaphragmas und ohne äussere Wärmezufuhr:

$$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH + 2\,H$$
$$= CH_3(CH_2)_{16}COOH.$$

Säuert man die Kathodenflüssigkeit mit Schwefelsäure an, so gelingt die Reduktion am besten bei geringem Gehalt an H_2SO_4; verwendet man Salzsäure, so tropft man dieselbe während des Versuches zweckmässig langsam zu. Längeres vorheriges Stehen der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung begünstigt die Reduktion, vielleicht weil als Zwischenprodukt aus der Oelsäure Monochlorstearinsäure entsteht. In salzsaurer Lösung sind die Ausbeuten durchweg besser als in schwefelsaurer. Nickel ist das günstigste Kathodenmaterial. In alkalischer Lösung ist keine ungestörte Elektrolyse möglich wegen des starken Schäumens (vergl. Z. f. Elektroch. **11**, 549 [1905]).

3. Elektrochemische Oxydationen.

H. D. Law und F. M. Perkin veröffentlichen (Chem. News **92**, 66 bis 70 [1905]) eine Fortsetzung ihrer Arbeiten über die anodische Oxydation von Homologen des Benzols. Aus Aethylbenzol entsteht zuerst Phenylmethylcarbinol neben wenig Phenyläthylalkohol, später Benzaldehyd:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \longrightarrow \begin{Bmatrix} C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \end{Bmatrix} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CHO.$$

Cymol liefert als Hauptprodukt *p*-Isopropylbenzaldehyd:

$$CH_3 \text{ (}CH(CH_3)_2\text{)} \longrightarrow CHO \text{ (}CH(CH_3)_2\text{)},$$

Cumol eine vermutlich als Hydratropaldehyd aufzufassende Verbindung:

$$C_6H_5 \cdot CH \langle {CH_3 \atop CH_3} \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH \langle {CHO \atop CH_3}.$$

Es verläuft also in diesen Fällen die elektrolytische Oxydation weniger heftig als die rein

chemische, denn die leicht oxydierbaren Aldehyde unterliegen nur langsam der weiteren Oxydation und das sonst am leichtesten angreifbare tertiäre H-Atom der Isopropylgruppe wird weniger leicht angegriffen als die Methylgruppe.

Nach A. G. Perkin und F. M. Perkin (Proceedings Chem. Soc. **21**, 212 [1905]) liefert Gallussäure, gelöst in mässig konzentrierter Schwefelsäure, bei der elektrolytischen Oxydation einen der Ellagsäure ähnlichen Farbstoff, dessen Acetylderivat bei 313 bis 316° schmilzt.

Protokatechusäure gibt unter denselben Bedingungen Katellagsäure, deren Acetylderivat zwischen 322 und 324° schmilzt.

Ein indirektes elektrochemisches Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkohol beschreibt das D. R.-P. Nr. 166357 (1902) von W. Lang. Die Verbindungen des dreiwertigen Mn wirken kräftig oxydierend und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen durch Oxydation von Alkoholen. Man benutzt Manganisulfat oder Doppelsalze desselben und stellt diese vorteilhaft dar durch anodische Oxydation von Manganosalzen, wodurch eine bestimmte Menge Mangansalz fortlaufend als Oxydationsmittel benutzt und durch Elektrolyse wieder regeneriert wird im Sinne der Gleichung:

$$Mn_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,MnSO_4 + H_2SO_4 + O,$$

also die Rolle eines O-Ueberträgers spielt. Ein Diaphragma ist entbehrlich, da Manganisalze sich ohne kathodische Reduktion anodisch oxydieren lassen. Wesentlich ist die Konzentration der H_2SO_4, da bei zu hoher Konzentration keine Oxydation, bei zu niedriger dagegen Bildung von Braunstein und Uebermangansäure stattfindet. Für die Herstellung der Manganiverbindung findet sich folgende Vorschrift: 47,5 kg Manganoammonsulfat der Formel:

$$2\,MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$$

(dieses in der Literatur noch nicht erwähnte Salz wird aus heisser, saurer Lösung mit überschüssigem Ammonsulfat erhalten und bildet gelbe, wasserfreie Kristalle; mit kaltem Wasser zerfällt es in $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ und $MnSO_4 \cdot H_2O$) werden mit 42 kg H_2O und 80 kg 98prozentiger H_2SO_4 der Elektrolyse unterworfen. Anode und Kathode bestehen aus Pb. Die anodische Stromdichte beträgt 3,5 Amp/qdm, kann aber innerhalb weiter Grenzen schwanken. Nachdem 6000 Amp.-Stunden durch das Bad geschickt sind, ist das Mn als Ammoniummanganalaun $Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ vorhanden, der zum grössten Teil in sehr feiner Verteilung ausgeschieden ist. Das dunkelrote Salz zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von braunem, flockigem Manganoxyd.

Dieses Oxydationsgemisch wird beispielsweise benutzt, um aus Methylalkohol Formaldehyd:

$$CH_3OH + O = CH_2O + H_2O$$

und aus Menthol Menthon darzustellen:

$$CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 - CH(OH) \\ CH_2 \;\text{——}\; CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot CH(CH_3)_2 + O$$

$$= CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 - CO \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot CH(CH_3)_2 + H_2O.$$

Eine höhere Oxydationsstufe des Mn benutzt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, um nach ihrem D. R.-P. Nr. 175295 (1905) aromatische Kohlenwasserstoffe mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen zu Aldehyden oder Säure zu oxydieren. Die anodische Oxydation von Mangansulfat zu Mangansuperoxydsulfat:

$$MnSO_4 + SO_4 = Mn(SO_4)_2$$

findet sich im D. R.-P. Nr. 163813 beschrieben. Dieses Sulfat des vierwertigen Mn wirkt günstiger als eine Mischung aus Braunstein und Schwefelsäure und lässt sich nach erfolgter Reaktion immer wieder regenerieren. Als Beispiel möge die Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd dienen:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 2\,O$$
$$= H_2O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO.$$

Man stellt Mangansuperoxydsulfat dar, indem man 600 Teile Mangansulfat $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ in 2900 Teilen Schwefelsäure von 45° Bé. elektrolytisch oxydiert. Zu diesem Zwecke verwendet man eine Pb-Anode und arbeitet mit Diaphragma bei einer Temperatur von 50 bis 60° und einer Anodenstromdichte von 5 bis 16 Amp/qdm. Die nach genügend langer Elektrolyse gewonnene Lösung, welche etwa 12 bis 15 % Mangansuperoxyd enthält, lässt man langsam innerhalb vier bis fünf Stunden in 500 Teile o-Nitrotoluol bei einer Temperatur von 50 bis 60° unter starkem Umrühren einfliessen. Dann steigert man die Temperatur auf 100 bis 110°. Nach eingetretener Entfärbung hebt man entweder das Oel ab oder destilliert den gebildeten o-Nitrobenzaldehyd samt dem überflüssigen o-Nitrotoluol mit Wasserdampf ab, zweckmässig so, dass die Schwefelsäure ihre Konzentration beibehält. Aus dem abgehobenen Oel, bezw. Destillat isoliert man den Aldehyd in bekannter Weise.

Die zurückbleibende schwefelsaure Mangansulfatlösung wird wieder elektrolytisch oxydiert und sofort für eine neue Operation verwendet.

Das D. R.-P. Nr. 172654 (1903) der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Oxydation oder Reduktion organischer Verbindungen in Gegenwart von Vanadinsalzen. Ueberraschenderweise hat sich nämlich gezeigt, dass die Vanadinsalze vorzügliche Depolarisatoren an der Anode wie an der Kathode sind; und da ausserdem die Geschwindigkeit der Sauerstoff-, bezw. Wasserstoffübertragung auf Acceptoren ausserordentlich gross

ist, so braucht man zur Ausführung elektrolytischer Oxydationen oder Reduktionen nur sehr geringe Mengen Vanadinsalz. Jeder der vier verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins kommt ein bestimmtes Oxydations-, bezw. Reduktionspotential zu; die Verbindungen der Stufe V_2O_2 wirken als starke, die der Stufe V_2O_3 als schwache Reduktionsmittel; V_2O_4 kann als Reduktions- und Oxydationsmittel auftreten, V_2O_5 ist ein vorzügliches Oxydationsmittel.

Aus den angeführten Beispielen sei dasjenige ausgewählt, welches gleichzeitig Oxydations- und Reduktionswirkung zeigt, nämlich die Oxydation von Anilin zu Chinon und die Reduktion dieses Zwischenproduktes zu Hydrochinon:

$$C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_4O_2 \longrightarrow C_6H_4(OH)_2$$

Anode und Kathode aus Pb; kein Diaphragma; Temperatur zwischen 5 und 10°. Als Elektrolyt zehnprozentige Schwefelsäure mit einem Zusatz von 3% Vanadinsäure, berechnet auf wasserfreie H_2SO_4. Stromdichte etwa 400 Amp/qm. Allmählicher Zusatz des Anilins. Ausnutzung der anodischen Oxydationswirkung quantitativ und gleichzeitig Begünstigung der kathodischen Reduktion des Chinons.

J. B. Cohen, H. M. Dawson und P. F. Crosland (Proceedings Chem. Soc. **21**, 211 [1905]) teilen mit, dass anodisches Cl auf siedendes Toluol anders einwirkt als gewöhnliches Cl, insofern als es auch bei Siedehitze in den Kern und nicht in die Seitenkette eintritt. Bei der Elektrolyse einer siedenden Mischung von Toluol und Salzsäure entsteht kein Benzylchlorid, sondern Chlortoluol, und zwar *p*- neben wenig *o*-Verbindung.

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \longrightarrow \text{nicht } C_6H_5 \cdot CH_2Cl,$$
$$\text{sondern } ClC_6H_4 \cdot CH_3.$$

4. Anderweitige Verwendungen der Elektrizität auf dem Gebiete der organischen Chemie.

In einer Abhandlung „Zur Frage der elektrolytischen Behandlung der Rüben- und Zuckersäfte" (Z. V. Rübenz.-Ind. **1904**, 1157) hatte H. Claassen über die Rentabilität der elektrolytischen Verfahren ein allgemein ungünstiges Urteil gefällt und insbesondere dargelegt, dass auch die von Gurwitsch vorgeschlagene Elektrolyse der Melasse mit dem Strontianverfahren nicht in Wettbewerb treten könne. Dem gegenüber berechnet L. Gurwitsch (Z. V. Rübenz.-Ind. **1905**, 364—371), dass dies nicht zutreffe. Denn, wenn auch die Entzuckerung nach dem Strontianverfahren günstiger sei, bliebe anderseits das elektrochemische Verfahren für die Verwertung der Nichtzuckerstoffe sehr im Vorteil. Durch diese einfache und billige Gewinnung wertvoller Nichtzuckerstoffe sei sein Verfahren auch dem elektrolytischen Verfahren von Say-Gramme überlegen, welches schon an der Grenze der praktischen Ausführbarkeit im grossen stehe.

In einer Erwiderung (Z. V. Rübenz.-Ind. **1905**, 446—448) hält H. Claassen seine Ansicht aufrecht, dass weder die elektrochemische Reinigung der Säfte, noch die elektrolytische Behandlung der Melasse mit Vorteil im Betrieb ausführbar sei. Allenfalls lasse sich ein Erfolg erwarten für die Elektrolyse der Melasseschlempe, freilich auch nur unter der Bedingung, dass eine lohnende Verwendung der auf diesem Wege gewonnenen organischen Säuren sich finde.

V. Dorn schlägt in dem D. R.-P. Nr. 162134 (1903) ein Verfahren zur Veredlung von Gärungsprodukten vor. Danach sollen Erzeugnisse der weingeistigen, essigsauren und milchsauren Gärung, sowie alkoholische Essenzen mit freiem Sauerstoff und Influenzelektrizität behandelt werden, um in kurzer Frist Geruch und Geschmack alter abgelagerter Ware zu erhalten.

Das gleiche Ziel will mit den gleichen Mitteln — Sauerstoff und Influenzelektrizität — A. Koch nach dem D. R.-P. Nr. 170167 (1903) auf die Weise erreichen, dass die Behandlung schon während der Gärung durchgeführt wird. Die Wirkung soll von einer Ozonisierung des Sauerstoffes durch die Entladungen einer Influenzmaschine herrühren. Angeblich erfährt dadurch die Tätigkeit der Organismen, welche die Gärung verursachen, keine Störung, wohl aber wird die Bildung von fuseligen Bestandteilen ganz oder grossenteils unterdrückt.

E. Pellas und J. Legrand beschreiben im D. R.-P. Nr. 166625 ein Verfahren zur Reinigung von Wasser durch Permanganate bei gleichzeitiger Zuleitung des elektrischen Stromes. Die allbekannte chemische und bakterielle Reinigung des Wassers mittels löslicher übermangansaurer Salze soll durch gleichzeitige Elektrolyse wesentlich gefördert und ausserdem ein Ueberschuss an Permanganat durch kathodische Reaktion als unlösliche Oxyde des Mangans beseitigt werden.

Das Verfahren des D. R.-P. Nr. 167107 (1904) von A. de Hemptinne zur Umwandlung von Oelsäure und dergl. in andere Produkte von höherem Schmelzpunkte bezweckt eine H-Addition, beispielsweise eine Umwandlung der ungesättigten flüssigen Oelsäure in die gesättigte, feste Stearinsäure:

$$C_{17}H_{33} \cdot COOH + 2H = C_{17}H_{35} \cdot COOH.$$

Die Reduktion wird derart bewerkstelligt, dass Oelsäure in dünner Schicht über Metallplatten rieselt, die in einer H-Atmosphäre sich befinden und zwischen denen eine elektrische Glimmentladung unterhalten wird. Die Wirkung ist von Druck und Temperatur abhängig und wird zweckmässig nur bis zur Bildung von 20 % Stearinsäure durchgeführt, worauf man die durch Kühlung ausgeschiedene feste Fettsäure (Stearinsäure) abpresst, den Ablauf mit frischer Oelsäure versetzt und abermals der Reduktion unterwirft. Aus der dem Patente beigegebenen Abbildung lässt sich über die technische Ausführung nichts entnehmen.

Nach J. Norman Collie (Proceedings Chem. Soc. **21**, 201 [1905]) verwandelt sich Aethylen unter dem Einfluss der stillen elektrischen Entladung bei — 20° in H_2 und ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Hauptmenge zwischen 130 und 170° siedet. Die verschiedenen Fraktionen davon liefern bei der Oxydation anscheinend erst Valeraldehyd und Kapronaldehyd und weiterhin Kapronsäure. Unter den gleichen Bedingungen liefert ein Gemisch aus CO_2 und $CH_2 = CH_2$ ausser wenig Formaldehyd CH_2O und Akroleïn

$$CH_2 = CH \cdot CHO$$

gleichfalls flüssige Kohlenwasserstoffe, deren Hauptmenge zwischen 150 und 160° siedet und ungefähr der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ entspricht.

Ein verbessertes Verfahren zur ununterbrochenen Entwässerung und Entsäftung von mineralischen, pflanzlichen und tierischen Stoffen in Schlamm- oder Breiform mit Hilfe der Elektroosmose schlägt das D. R.-P. Nr. 163549 (1904) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning vor. Die Verbesserung gegenüber dem auch schon für ununterbrochenen Betrieb gedachten Verfahren des D. R.-P. Nr. 124510 besteht darin, dass nicht nur das zu entwässernde Gut, sondern auch mindestens eine der beiden Elektroden samt dem Gute vorwärts bewegt wird. Zweckmässig besteht die benutzte Vorrichtung aus zwei breiten, endlosen Bändern oder Ketten, welche das Gut zwischen sich aufnehmen und durch angebrachte Drahtnetze oder Bleche als Elektroden ausgebildet sind. Diejenige Elektrode, an welcher die Flüssigkeit sich abscheidet, gewöhnlich also die negative, wird durchlässig gebaut, während die andere einen Druck auf das Gut auszuüben gestatten muss. Das zu entwässernde Gut wird stetig auf der einen Seite aufgegeben, zwischen den als endlose Förderbänder gebauten Elektroden fortgeführt und auf der anderen Seite in entwässertem Zustande entleert.

Dieses Entwässerungsverfahren findet eine weitere Verbesserung im D. R.-P. Nr. 166742 (1904) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning nach der Richtung, dass die endlosen Förderbänder nicht selbst als Elektroden ausgebildet sind, sondern aus nichtleitenden durchlässigen Stoffen bestehen und das zu entwässernde Gut zwischen den Elektroden durchzuführen haben. Das Gut kommt also nicht in unmittelbare Berührung mit den Elektroden, was bei der Entwässerung empfindlicher Körper, wie mancher Farbstoffe, von Wert ist.

Nach dem D. R.-P. Nr. 167853 (1900) — Verfahren zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloïdalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes — erzielt B. von Schwerin eine Reinigung solcher Stoffe, wie Pflanzenmark, rohes oder gekochtes Fleisch, Fischbrei, Pflanzeneiweiss, auf dem Wege, dass er sie, in möglichst schlecht leitenden Flüssigkeiten suspendiert, bei erhöhter Temperatur der Einwirkung eines hochgespannten Gleichstromes aussetzt.

Bei dem Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung nach dem D. R.-P. Nr. 168291 (1004) von J. Walter wird zur Erhitzung der Kontaktkörper auf geeignete Temperatur unter anderem auch der elektrische Strom benutzt. K. E.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Nuovo Cimento [5] **10**, 155—185 (1905). O. Scarpa. Bestimmungen der magnetischen Susceptibilität des Wassers. Verf. diskutiert und untersucht experimentell die Ursachen, warum bei der Bestimmung dieses Wertes nach der Wagemethode wenig zuverlässige Resultate erhalten werden. Durch 28 sorgfältig ausgeführte Bestimmungen fand Verf., dass der Susceptibilität des Wassers gegen Luft bei 22° der Mittelwert $- 0{,}804 \cdot 10^{-6}$ ($\pm$ 1 ‰) zukommt. Der von dem Verfahren bedingte Fehler kann höchstens $+$ 1 % sein. Er schreibt deshalb der Susceptibilität des Wassers bei 22° den absoluten Wert $- 0{,}80 \cdot 10^{-6}$ (gegen Luft) und $- 0{,}77 \cdot 10^{-6}$ (gegen den leeren Raum) zu. A. Chilesotti.

ib. 192—195. Lussana. Bemerkungen zu einer neuen Untersuchung über die spezifische Wärme der Gase. Holborn und Austin (Berl. Ber. **5**, 175 [1905]) haben neuerdings die Meinung ausgesprochen, dass aus den beobachteten geringen Aenderungen der spezifischen Wärme von N_2, O_2 und von Gemischen der beiden mit der Temperatur nicht sicher geschlossen werden kann, dass die spezifische Wärme c_p mit der Temperatur zunimmt. Verf. zeigte dagegen, dass auf Grund seiner eigenen Versuche (N. Chim. [4] **9**, 327) und anderer neuerdings ausgeführten Messungen folgende Sätze als gültig angesehen werden können: c_p nimmt mit dem Druck bis zu einer gewissen Grenze zu, um dann

abzunehmen; das Maximum wird bei einem um so tieferen Drucke erreicht, je mehr das Verhalten des Gases vom Gesetze von Bogler und Mariotte abweicht.

c_p nimmt mit der Temperatur zu oder ab, je nachdem das Gas sich bei einer der Verflüssigungstemperatur fern oder nahe liegenden Temperatur befindet. Die Aenderung von c_p mit der Temperatur ist desto grösser, je höher der Druck ist.

A. Chilesotti.

ib. 386. L. Amaduzzi. Elektrische Entladungen in verdünnten Gasen. Verf. untersucht die Schichtungserscheinungen und die Farbenänderungen bei den Luminiscenz zeigenden Gasen. Die beobachteten Tatsachen stehen mit den Anschauungen von Stark über die elektrische Luminiscenz in gutem Einklang.

A. Chilesotti.

ib. 395. A. Pochettino. Weitere Untersuchungen über die kathodische Luminiscenz der Kristalle. Beiträge zur Kenntnis der von Maskeline (Proc. Roy. Soc., London, **28**, 477 [1879]), Schmidt (Wied. Ann. **60**, 761 [1897]) und von Pochettino (R. Acc. Lincei Roma II. Sem. 1904, 301) beobachteten Erscheinungen, dass ein Kristall unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen teilweise in einer Ebene, welche in einem bestimmten Verhältnis mit der Richtung der Symmetrieachse des Kristalls steht, polarisierte Luminiscenz zeigt. Verf. bespricht in dieser Abhandlung die Ergebnisse der Untersuchungen über folgende Kristalle: Scheelit, Fosgenit, Zirkon, Anatas, Apatit, Berill, Diopsid, Cerussit, Krysoberill.

A. Chilesotti.

Atti R. Acc. Science di Torino 40, 254 (1905). G. Spezia. Beiträge zur chemischen Geologie. Verf. hat einen besonderen Apparat konstruiert, um in einwandsfreier Weise den Beweis zu erbringen, dass von den beiden physikalischen Agentien, Druck und Temperatur, nur das zweite auf geologische Reaktionen, welche sich auf nassem Wege vollziehen, einwirken kann. Eine zweiprozentige Lösung von Na_2SiO_3, welche bei 150 Atmosphären Druck in Berührung mit Quarzstücken sechs Monate lang stand, hat das Quarz in den oberen Schichten, wo eine Temperatur von etwa 338° herrschte, aufgelöst; die so entstandene Lösung des sauren Silikats schied in dem kühl gehaltenen unteren Teil des Gefäses SiO_2 aus, unter Zuwachs der dort sich befindlichen Quarzkristalle.

A. Chilesotti.

ib. 453. Ferrero und Nozari. Ueber das Absorptionsspektrum von Chromalaunlösungen. Es ist wohl bekannt, dass die rotviolette Farbe der wässerigen Chromalaunlösungen beim Erhitzen in Grün übergeht. Diese Farbenänderung ist von einer Aenderung des Absorptionsspektrums begleitet, und zwar wird der weniger abgelenkte Rand der schwarzen Banden dabei gegen das rote Gebiet des Spektrums hin verschoben. Verf. untersuchte nun, wie diese Verschiebung von den Temperaturen abhängt.

Aus dem Studium von drei Lösungen der Konzentrationen 1,496, 4,654 und 10%, das mit Hilfe eines Spektroskops von Krüss und nach der Methode von Vierordt ausgeführt wurde, ergab sich, dass, wenn auch unter 55° die Umwandlung der blauen Verbindung in kleinem Umfange stattfindet, dieselbe sich vorzugsweise zwischen 55 und 67° vollzieht. Das bei den Kurven Wellenlänge — Absorptionsverhältnis auftretende Maximum (welches der maximalen Absorption entspricht) wird über 67° nicht verschoben.

A. Chilesotti.

ib. 41, 3 (1905/06). G. Spezia. Experimentelle Beiträge zur Kristallogenesis des Quarzes. Bei einigen der im vorigen Referat erwähnten ähnlichen Versuche beobachtete Verf., dass der Zuwachs der in den kühleren Schichten der Lösung befindlichen Quarzkristalle in verschiedener Weise geschieht, je nachdem das Kristall der oberen heissen Lösung mehr oder weniger nahe sich befindet, wo die Auflösung stattfindet. Die hier entstandene Lösung von saurem Natriumsilikat diffundiert nach unten und bewirkt durch Abscheidung von SiO_2 das Wachstum des Kristalles Schnelles Kristallisieren führt nämlich zur Bildung eines einzigen Rhomboëders, während die langsame Abscheidung von SiO_2 eine beträchtliche Entwicklung des Kristalles nach seiner Hauptachse, unter Verlängerung der Prismenflächen erzeugt. Hierauf beruht wahrscheinlich auch die verschiedene Form der in der Natur vorkommenden Quarzkristalle.

A. Chilesotti.

ib. 41, 309. R. Torrese. Ueber das Inversionsvermögen von einigen Pseudosäuren, welche komplexe Funktion besitzen. (Sul potere di inversione di alcuni pseudoacidi a funzione complessa.) Verf. untersucht die Wirkung einiger Pseudosäuren auf die Inversion des Rohrzuckers, welche von Guareschi (Mem. R. Acc. Sc. di Torino [2] **46** u. **50**) durch Kondensation von cyanessigsaurem Ester mit Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Ammoniak erhalten wurden. Diesen Verbindungen kann die Imid- oder die Enolformel zukommen, wie aus folgender schematischen Vorstellung hervorgeht:

Imidformel: I: $=C$—C—$C=$, OC—NH—CO; II: $=C$—C=C, OC—NH—CO; III: $=C$—C(—C—)—C—, OC—NH—CO

Enolformel: I: $=C$—C—C—, HOC=N—CO; II: $=C$—C=C—, HOC=N—CO; III: $-C$—C(—C—)—C—, HOC=N—CO

Die sauren Eigenschaften werden der Gruppe

OC—NH—CO bezw. HOC=N—C

zugeschrieben. Verf. fand aber, dass die invertierende Fähigkeit nur den Säuren des Typus II zukommt, welche die Doppelbindung in γ-β besitzen. Bemerkenswert erscheint z. B. die vom Verf. hervorgehobene Tatsache, dass N-Methyl-β-β-Dicyan-γ-Dimethylglutakonimid:

$(CH_3)_2C$, $CNHN$—$NHCN$, OC—NCH_3—CO oder $(CH_3)_2C$, NCC—CCN, HOC—NCH_3—COH

dessen Lösung saure Reaktion zeigt, und welches sich bei der Bildung des Silbersalzes als eine bibasische Säure verhält, keine Inversionsfähigkeit besitzt. Die Existenz der Doppelbildung γ-β ist aber keine genügende Bedingung für die Inversionsfähigkeit. Es ist auch notwendig, dass in dem Molekül die beiden CO-Gruppen vorhanden sind; so invertieren z. B. die Cyantrimethylpyridonen

CH_3 — C — H_2C, CCN, H_3C, H_3C C, CO, NH und CH_3 — C — CH_3C, CCN, H_3CC, CO, NH

nicht. Verf. glaubt, dass den Verbindungen, welche Rohrzucker zu invertieren vermögen und deshalb $H^{\bullet}$-Ionen abspalten, die Enolformel zukommt, was auch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass selbst solche Pseudosäuren, in denen der Imidwasserstoff durch Alkylreste ersetzt ist, invertierend wirken, wie z. B.:

CH_3 — C — HC, CCN, HOC, CO, NCH_3 und CH_3 — C — CH_3C, CCN, HOC, CO, NCH_3.

Die Einführung von CN-Gruppen erhöht die Inversionskraft. Zu den Substanzen des II. Schemas gehören drei verschiedene Typen: 1. Eine Methylgruppe in γ, eine Alkylgruppe in β, und ein CN in β, wie z. B.:

$C-CH_3$ — CH_3C, CCN, HOC, CO, NH.

2. Je eine Cyangruppe in den beiden β-Stellen, eine Alkylgruppe der Fettreihe in γ:

$C-CH_3$ — NCC, $C\cdot CN$, HOC, CO, NH.

3. Ein aromatisches Radikal in γ und je eine Cyangruppe in β.

Bei dem ersten Typus nimmt die Inversionskraft mit der Molekulargrösse der in β vorhandenen Gruppe zu. Die Verbindungen des II. Typus folgen dieser Regel nicht. Diejenigen des III. Typus besitzen eine grössere Inversionskraft als die Trichloressigsäure unter denselben Bedingungen. In diesen Verbindungen, wie in den eigentlichen organischen Säuren verstärkt die Einführung von NO_2 die Inversionsfähigkeit, besonders wenn es in die Parastellung eintritt. Die Ersetzung eines H-Atoms durch CH_3 setzt dagegen das invertierende Vermögen herab. Als Maassstab diente die Inversionskraft der Trichloressigsäure, d. h. die Menge von Rohrzucker, die von dieser Säure unter denselben Bedingungen invertiert werden, welche bei der Untersuchung der anderen Verbindungen innegehalten wurden. Die Inversionskonstante konnte aber nicht berechnet werden, weil die Versuche unter den von Ostwald angegebenen Bedingungen nicht ausgeführt werden konnten; deshalb lassen sich die Ergebnisse mit denjenigen von Ostwald nicht vergleichen. Der invertierte Rohrzucker wurde mit dem Fehlingschen Reagens und durch Wägung des abgeschiedenen Kupfers bestimmt. Einige der zahlreichen Resultate sind in der vorstehenden Tabelle wiedergegeben. A. Chilesotti.

Untersuchte Substanz	Invertierter Rohrzucker in Gramm
CCl_3COOH	0,235
Cyanmethylglutakonimid	0,2038
Methylcyanglutakonimid	0.179
Methyldicyanglutakonimid	0,243
Isopropyldicyanglutakonimid	0,209
Piperonildicyanglutakonimid	0,264
m-Nitrophenyldicyanglutakonimid	0,2297
p-Nitrophenyldicyanglutakonimid	0,249
u. s. w.	

Ib. 41, 328—338. A. Amerio. Die Emission der Kohle in einigen Flammen.

Rivista Tecnica 5, 363 (1905). Borelli. Bemerkungen über die elekrolytische Bestimmung des Quecksilbers. Verf. beobachtete, dass die nach den von verschiedenen Forschern angegebenen Regeln ausgeführten elektrolytischen Bestimmungen des Quecksilbers zu nicht befriedigenden Resultaten führen, und zeigte, dass die Ursache dieser Ungenauigkeit in den Verlusten beim Trocknen des niedergeschlagenen Quecksilbers liegt. Er fand in der Tat, dass, den Angaben von Smith entgegen, der kathodische Niederschlag selbst im Wassertrockenschrank (bei etwa 98°) nicht getrocknet werden kann, weil die dabei verdampfende Hg-Menge eine sehr beträchtliche ist. Auch über Schwefelsäure bei 21 bis 28° kann das Quecksilber zum konstanten Gewicht nicht getrocknet werden, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Zeit in Stunden:	16	40	64	88	120
Gewichtsverlust in Milligramm	2,4	4,0	6,1	6,6	7,2
	1,7	3,9	6,1	7,4	8,3

Die Schwefelsäure absorbiert die Hg-Dämpfe, so dass immer neue Mengen des Metalles verdampfen müssen, damit das der betreffenden Temperatur entsprechende Gleichgewicht zwischen flüssigem und dampfförmigem Quecksilber aufrecht erhalten bleibt. Verf. schlägt deshalb vor, das niedergeschlagene Hg über geschmolzenem KOH zu trocknen. Auch dann beobachtete Verf. geringe Verluste, die er aber dadurch vermeiden konnte, dass an den Boden des KOH-Exsikkators eine Schale mit Hg stellte, wodurch der Raum mit Hg-Dämpfen gesättigt bleibt. Wenn diese Vorsichtsmaassregeln innegehalten werden, liefert diese elektrolytische Bestimmung ganz genaue Resultate. Verf. fand ausserdem, dass die Platinschalen, auf welche das Quecksilber niedergeschlagen wird, infolge von Amalgambildung angegriffen werden. Wenn das Quecksilber mit Hilfe von HNO_3 entfernt wird, wird zugleich auch das amalgamische Platin aufgelöst, und zwar beträgt der Platinverlust für jede Bestimmung 2 bis 4 mg. Die Entfernung des Quecksilbers durch Glühen geschieht ohne Platinverluste, die Oberfläche der Schale zeigt aber Stellen mit Platinschwarz. A. Chilesotti.

Archivio di Fisiologia 3, 369 (1906). C. Foà. Die Bestimmung der Reaktion der Flüssigkeiten des Organismus nach der elektrometrischen Methode (mit Hilfe von Konzentrationsketten). Verf. bespricht die Methoden, welche zur Bestimmung der $H^{\bullet}$- (und OH'-)Ionenkonzentration dienen können und erwähnt die neuesten und wichtigsten Untersuchungen über die Anwendung von Indikatoren. Er zeigt, dass Indikatoren nicht anwendbar sind, um den $H^{\bullet}$- oder OH'-Gehalt der Flüssigkeiten des Organismus zu bestimmen, und dass das einzige Verfahren, welches bei der Untersuchung derselben einwandfreie Resultate liefert, das elektrometrische ist, welches in der Messung der EMK von Ketten des Typus:
Wasserstoffelektrode | Flüssigkeit | Kalomelelektrode
besteht. Er entwickelt die entsprechende Theorie und erörtert die Schwierigkeiten, die bei der Herstellung von Wasserstoffelektroden von konstantem, bestimmtem Lösungsdruck auftreten. Durch eigene Versuche zeigte der Verf., dass die schon von Böttger

vorgeschlagenen Goldelektroden mit einem Ueberzug von *Pd-Pt-Ir*-Schwarz am schnellsten ein bestimmtes und konstantes Potential annehmen. Verf. hat eine sehr bequeme Vorrichtung ausgearbeitet, bei der die mit *Pd*-Schwarz überzogene Goldelektrode mit Wasserstoff bei konstantem Atmosphärendruck umgeben war. Zur Herstellung der Kalomelelektrode diente eine n/8 oder n/5 $NaCl$-Lösung, um den Potentialsprung:
„organische Flüssigkeit|Lösung der Kalomelelektrode" verschwindend klein zu machen. Der Potentialsprung an der Quecksilberelektrode beträgt dann 0,606, bezw. 0,600 Volt. Der Betrag des Logarithmus des Lösungsdruckes der Wasserstoffelektrode, log P, wurde zu — 4,7385 bestimmt und somit konnte in den einzelnen Fällen nach der Gleichung

$$\pi = 0{,}0575 \log \frac{P}{C_H}$$

und aus der gemessenen EMK ε der Kette:

H_2-Elektrode | Flüssigkeit | n/8, bezw. n/5. $NaCl + HgCl$ | Hg

der Wert von C_H berechnet werden, da

$$\pi = \varepsilon - 0{,}606 \text{ (oder } -0{,}600)$$

ist. Die elektrometrische Methode ist auch von anderen Physiologen (Fraenkel, Tedeschi, Höber u. s. w.) zu demselben Zwecke benutzt worden. Verf. hat nun eine systematische, umfangreiche Untersuchung über Blut und Serum, Harn, Milch, Speichel, Magensäfte von verschiedenen Tieren, Tränen, Schweiss des Menschen, Pankreas- und Darmsäfte des Hundes, einige Pflanzensäfte u. s. w. ausgeführt. Diese Bestimmungen, bei welchen der Forscher eine genaue Kenntnis der Theorie und der Praxis der elektrochemischen Messungen erwiesen hat, haben zur Schlussfolgerung geführt, dass in diesen Flüssigkeiten die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen in Konzentrationen auftreten, welche von der des Wassers nicht erheblich abweichen, was auch Fränkel bei mehreren Flüssigkeiten gefunden hat (Jahrb. d. Elektroch. **11**, 207). Nur der Magensaft besitzt saure Reaktion ($C_H = 2{,}253$ bis $6{,}679 \cdot 10^{-2}$).

Selbst solche Flüssigkeiten, die man allgemein entsprechend den Angaben der titrimetrischen Methoden als sauer oder alkalisch anzusehen pflegt, besitzen eine von der neutralen nicht merklich abweichende Reaktion, wie folgende Beispiele lehren:

Blut von verschiedenen Tieren $C_H = 4$ bis $8 \cdot 10^{-8}$ — Menschlicher Harn $3{,}07$ bis $16 \cdot 10^{-7}$

Tränen etwa $0{,}7 \cdot 10^{-7}$ — Frauenmilch etwa $0{,}2 \cdot 10^{-7}$ — Kuhmilch 1 bis $2 \cdot 10^{-7}$

Menschlicher Speichel $C_H = 6{,}015$ bis $4{,}79 \cdot 10^{-9}$ — Pankreassaft des Hundes $6{,}71$ bis $11{,}02 \cdot 10^{-10}$

Die Flüssigkeiten des Organismus werden sauer nach gewissen Vergiftungen sowie wenige Zeit nach dem Tode. Geringe Aenderungen der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration kann zu erheblichen Aenderungen des Zustandes der Flüssigkeiten führen, besonders derjenigen, die Kolloïde enthalten (Gerinnung der Milch).

A. Chilesotti.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

G. Gin. **Metalle und Legierungen.** Nr. 8221 (18. 4. 05). Kohlenstofffreie Metalle, wie Cr, Mn, Ni, Ferrochrom u. s. w. erhält man, indem man das Metalloxyd oder das Gemisch von Oxyden in Gegenwart von SiO_2 und C elektrisch schmilzt, wodurch das Metallsilicid entsteht. Durch Schmelzen mit einem basischen Silicid derselben Metalle wird das Si aus dem Silicid entfernt. Das Silicid wird dazu als Elektroden in einem gewöhnlichen elektrischen Ofen benutzt, wobei die Elektroden abschmelzen und sich mit dem Ofeninhalt mischen. Folgende Gleichungen zeigen den Verlauf beim Mn:

$$4\,MnO_2 + 2\,SiO_2 + 12\,C = 2\,SiMn_2 + 12\,CO,$$
$$2\,SiMn_2 + 3\,MnO_2 = 5\,Mn + 2\,MnSiO_3.$$

Das $MnSiO_3$ geht dann wieder in den Prozess zurück. Besser ist, wenn etwas weniger Si in das Silicid hineingebracht wird, als der Formel Mn_2Si entspricht, da die Elektroden sonst brüchig sind.

H. Woltereck. **Ammoniak.** Nr. 8358 (19. 4. 05). Ein Strom von Luft und Dampf geht durch das kohlenstoffhaltige Material bei einer Temperatur von etwa 350 bis 450°. Die Temperatur wird dabei durch die Verbrennung selbst aufrecht erhalten. Wenn die Reaktion erst im Gange ist, kann man statt des Dampfes fein verteiltes Wasser einspritzen. Die Abgase, die fast keine brennbaren Gase mehr enthalten, gehen durch Reinigungstürme, durch einen Alkaliturm und werden dann in H_2SO_4 geleitet.

J. D. F. Andrews. **Elektrolytischer Elektrizitätszähler.** Nr. 8391 (19. 4. 05). An zwei Enden eines runden geschlossenen Gefässes B sind zwei Elektroden (+ und — der Fig. 334) angebracht, z. B. Cu-Elektroden. Das Gefäss hat die Form einer Trommel B, die so aufgehängt ist, dass sie sich leicht um ihre Achse dreht. Wenn nun die eine Elektrode an Gewicht zunimmt, so dreht sich die Trommel etwas und überträgt diese Drehung auf einen Zeiger G, der auf einer Skala spielt. Hat die Elektrode rechts um ein bestimmtes Gewicht zugenommen, so gelangt der Zeiger an den Kontakt I, die Stromrichtung wird dadurch automatisch umgeschaltet und der Strom fliesst umgekehrt, bis der Zeiger den anderen Kontakt erreicht hat u. s. w. Jede Umschaltung registriert sich selber auf einem Zählwerk. In der vorläufigen Beschreibung wird der Patentanspruch allgemeiner gehalten. Man kann z. B. ein Metallstück oder -rad zwischen die Elektroden bringen und balancieren lassen oder dergl.

Fig. 334.

F. Weatherill. **Galvanisches Primärelement.** Nr. 8631 (22. 4. 05). In der Zelle stehen zwei von Depolarisationsmasse umgebene Kohlestäbe und um sie herum liegen geeignet gebogene Zinkplatten. Der Elektrolyt, eine Mischung aus NH_4Cl, $ZnCl_2$, $NaCl$ und Na_2CO_3 ist durch Palmsago gelatiniert. Oben ist das Element durch Pech verschlossen, doch geht ein Gasabzugsrohr hindurch.

P. Römer. **Behandlung von Chromeisenerz.** Nr. 8642 (22. 4. 05). Man erhitzt das Erz mit einer ungenügenden Menge von Alkalikarbonat; z. B. werden 100 Teile des fein pulverisierten Erzes mit 50 bis 70 Teilen zerkleinerten Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in einem Flammofen auf Rotglut erwärmt. Wenn die Analyse zeigt, dass keine Chromsäure mehr entsteht, wird die Masse ausgelaugt und der Rückstand noch einmal, nunmehr mit der theoretischen Menge von Karbona

in der Oxydationsflamme des Flammofens erhitzt. Die Chromatlösung wird zu Bichromat umgewandelt, das zurückbleibende Eisenoxyd als Farbe verkauft.

R. J. Thomas und W. F. Howe. **Elektrolytische Zuckerreinigung.** Nr. 8661 (22. 4. 05). Die elektrolytischen Zuckerreinigungsmethoden haben sich bekanntlich sämtlich nicht bewährt, und so ist eine genaue Beschreibung des hier patentierten Apparates unnötig. Die Zuckerlösung fliesst durch eine Zelle, die abwechselnd Anoden und Kathoden trägt, die so eingebaut sind, dass die Lösung zickzackförmig an ihnen vorbeifliessen muss. Unten in der Zelle liegt ein Dampfrohr, das die Lösung auf Siedetemperatur erhält.

Westdeutsche Thomasphosphatwerke. **Stickstoffoxyde, -säuren und -salze.** Nr. 8721 (25. 4. 05) (Priorität nach dem Patentgesetz 1901 zurückgeschoben auf 7. 4. 05). Man erhält bei der Darstellung von Stickstoffoxyden durch elektrische Entladungen eine bessere Ausbeute, wenn in der Lichtbogen- und Absorptionskammer ein niedriger Druck herrscht. Wenn statt des Wassers, der Sodalösung oder des Kalkwassers solche Lösungen, wie $NaCl$, benutzt werden, die infolge der Absorption der Stickstoffoxyde Gase abgeben, z. B. HCl, so werden weitere Absorptionsgefässe angebracht, die die Gase absorbieren, z. B. Kalkwasser u. s. w., so dass das Vakuum dadurch aufrecht erhalten bleibt. Zurückbleibende nitrose Gase können durch Einleiten von frischer Luft durch die Lichtbogenkammer zu den Absorptionskammern hin oxydiert werden, nachdem der Strom abgestellt ist.

H. J. W. Price. **Ozon.** Nr. 8836 (26. 4. 05) (Priorität nach dem Patentgesetz 1901 zurückverschoben auf

Fig. 335.

26. 4. 04). Der cylindrische, aufrecht stehende Ozonapparat enthält als Elektroden wagrecht liegende Ringe aus Blech, abwechselnd Anoden und Kathoden. Durch die Mitte geht ein senkrechtes Rohr, durch das die Luft eingeführt wird. Das Wesentliche des Apparates ist, dass die zu ozonisierende Luft nur durch eine dünne Schicht von Entladungen hindurchgeht. — Eine andere Form ist durch Fig. 335 dargestellt. Die Luft tritt durch die Löcher q, q', q'' der oberen, die eine Elektrode bildenden Platte ein, durchläuft den Entladungsraum und tritt, wie die Pfeile zeigen, durch die Löcher der unteren Plattenanordnung in den Raum b, von wo aus die ozonisierte Luft abgesaugt wird. Die untere Plattenanordnung besteht aus drei Platten, dem oberen Deckel von b, darauf die stromzuführende Metallplatte v, welche mit Ansätzen versehen ist, von denen aus die Entladungen nach oben gehen. Die Platte v ist bedeckt und die Ansätze sind umgeben von einer Glasplatte (die oberste der drei Platten). Die Luft passiert also stets nur ein Strahlenbündel.

A. Clemm. **Elektrolytische Darstellung von Phosphaten,** Calciumsalzen, Chlor und Wasserstoff. Nr. 9443 (4. 5. 05). Eine Mischung von saurem Phosphat und einem Chlorid wird elektrolysiert, wobei ein Phosphat, $Ca_2H_2P_2O_8$, leicht löslich in zweiprozentiger Citronensäurelösung, ausfällt; Cl_2 und H_2 entweichen. Die gemischte Lösung erhält man durch Behandlung von Florida-Algier-Phosphat, Knochen u. s. w. mit HCl und Neutralisation; oder durch Mischen eines sauren Phosphates (erhalten durch Einwirkung von H_2SO_4 auf niedriggrädige Phosphate) mit der Chloridlösung von Ca, Mg u. s. w.

J. F. Bottomley und A. Paget. **Elektrischer Ofen.** Nr. 9522 (5. 5. 05). Eine Ausführung des im Patent Nr. 10670 (1904) geschützten Prinzips, dem die Erwärmung des Materials durch Strahlung von oben her zu Grunde liegt. Die Anordnung ist so, dass nach Vollendung der Schmelzung entweder die Heizplatte entfernt werden kann, oder dass der eigentliche Herd herausgezogen werden kann. Fig. 336 stellt die letztere Vorrichtung dar. Die Heizplatte *1* ist in Graphitblöcken *3* befestigt und wird durch die Keile *2* gehalten. Schwere Graphitstücke *4* sind mit *3* verbunden und dienen als Stromzuführung. Ueber der Heizplatte *1* liegt eine Platte *8* aus Kohle oder schwer schmelzbarem Material, der Zwischenraum wird mit feuerfestem Material ausgefüllt. Der Herd selbst steht auf Mauerwerk, das unten Räder hat und somit samt dem Herd herausgefahren werden kann. Zwei

Fig. 336.

Flanschen *7* greifen von dem Herdblock in das seitliche Mauerwerk, um die Luftzirkulation zu erschweren, doch kann dies auch durch irgend andere Abschlüsse, z. B. Sand, erreicht werden. Soll die Charge kontinuierlich zugeführt werden, so führt man von oben zwei Röhren *10* ein. Um auch hier die Luft möglichst abzuschliessen, wird den Röhren das Material durch eine Transportschraube, wie die Figur zeigt, zugeführt.

H. Brearley. **Pyrometer.** Nr. 9606 (6. 5. 05). Nach bekanntem Muster werden Salzstücke (oder Mischungen) von bekanntem Schmelzpunkt eingeführt, deren Schmelzen das Erreichen der Schmelztemperatur anzeigt. Die Stücke sind vor dem Gebrauch mit Wachs, Stanniol oder dergl. umwickelt, um sie vor Feuchtigkeit zu schützen. Das Eintreten der Schmelzung kann auf verschiedene Weise gemeldet werden, z. B. durch Schliessen eines elektrischen Kontaktes oder dadurch, dass während des Schmelzens die Leitfähigkeit stark zunimmt oder dergl.

P. A. Gouin. **Galvanische Sekundärbatterie.** Nr. 9657 (8. 5. 05) (Priorität nach dem Patentgesetz 1901 angesetzt auf 9. 5. 04). Jede Elektrode besteht aus einem cylindrischen Käfig A (Fig. 337) aus Antimonblei, und enthält einen centralen Kern B aus gleichem Material, in die aktive Masse eingebettet, die durch die Oeffnungen a' des Käfigs eingeführt wird. Unten trägt die Abschlussplatte des Cylinders einen Ansatz a, der in ein Lager c von Celluloïd eingebettet ist. Die

Elektroden sind reihenweise miteinander verbunden, wie der darunter gezeichnete Querschnitt zeigt. Eine Deckplatte F mit Füssen hält den ganzen Aufbau in seiner Stellung fest.

Fig. 337.

J. Schiele. **Elektrolytische Metallniederschläge.** — Nr. 10120 (13. 5. 05). Die mit anderem Metall zu überziehenden Oberflächen von Eisen-, Stahl- u. s. w. Gegenständen werden zunächst in einer wässerigen Lösung von HNO_3 und HCl mit hoher Stromdichte anodisch behandelt; die Kathode ist Kohle mit mindestens viermal so grosser Oberfläche. Nach mechanischer Reinigung wird der Gegenstand zunächst in einer sehr konzentrierten Lösung von $NaCl$ unter kleinem Zusatz des niederzuschlagenden Metalles schwach überzogen; man kann den Metallsalzzusatz ganz lassen, wenn man Anoden aus dem betreffenden Metall wählt. Hohe Stromdichte ist erforderlich, und die Anode muss sehr viel grösser sein als die Kathode. Nach Fertigstellung des dünnen Ueberzuges wird der Gegenstand auf gewöhnlichem Wege weiter galvanisch überzogen.

Rudge-Whitworth, Ltd., J. V. Pugh und H. L. Heathcote. **Pyrometer.** Nr. 10617 (20. 5. 05). Die Patentschrift empfiehlt die Verwendung von Farbstoffen in wässeriger Lösung in Form einer mit einer Emulsion des Farbstoffes überzogenen Glasplatte oder einer gefärbten Gelatineplatte. Man beobachtet die von einer Serie solcher Farbstoffe absorbierten, aus dem Ofen stammenden Strahlen, nachdem man vorher eine Eichung mit einer Glühlampe von bekannter Temperatur vorgenommen hat. Näheres über die Natur der Farbstoffe ist nicht angegeben.

S. Heller, C. Baumgartl und Porzellanfabrik von Ph. Rosenthal & Co. **Keramische Waren.** Nr. 10833 (24. 5. 05). Die keramischen Waren werden auf folgende Weise mit einer Metallschicht überzogen, die dann durch Elektrolyse verstärkt wird. Zwei Teile Emaille werden mit einem Teil calciniertem Borax und einem Teil fein verteiltem Goldtombak gemischt, der aus einer Legierung von Zn, Cu und wenig Au besteht. Die Mischung wird mit Lavendelöl angerührt, auf die Ware gestrichen und bei 800° im Muffelofen eingebrannt. Nach dem Abkühlen wird der Metallniederschlag auf gewöhnliche Weise elektrolytisch verstärkt.

R. W. E. McIvor und M. Tradd. Extraktion von **Nickel**. Nr. 10869 (24. 5. 05). Das granulierte Erz oder Oxydmischungen, die beim Rösten von Matten abfallen, werden unter Druck mit einer starken Lösung von $MgCl_2$ digeriert. Das Nickeloxyd geht in Lösung, aus der das Nickel auf bekannte Weise elektrolytisch gewonnen werden kann.

C. Vautin. **Metalle** und **Legierungen**. Nr. 10881 (24. 5. 05). Oxyde von Cr, Fe u. s. w. oder Verbindungen derselben werden mit Al- oder Mg-Borid oder -Silicid gemischt und die Mischung wird erwärmt. Das Metall oder die Legierung setzt sich auf dem Boden ab. Das auf diese Weise dargestellte Eisen hat eine Temperatur weit über seinem Schmelzpunkt, so dass es in derselben Hitze direkt zur Fabrikation von Schienen, Rädern u. s. w. benutzt werden kann.

R. W. E. McIvor und M. Tradd. Extraktion von **Zinn.** Nr. 10943 (25. 5. 05). Fein verteiltes Zinnerz wird in einem geschlossenen Eisenofen auf Rotglut erwärmt und Wassergas oder dergl. eingeleitet. Der Ofen rotiert, damit die Mischung eine innige wird und wird von aussen auf eine Temperatur erhitzt, die für die Reduktion des Erzes genügt.

D. Fuller. **Trockenelement.** Nr. 11040 (26. 5. 05). Eine Kapsel 7 (Fig. 338) aus Metall oder Celluloïd liegt oben in dem Element und enthält die Flüssigkeit, die dadurch in das eigentliche Element hineingebracht wird, dass die Kapsel mit einem scharfen Gegenstand durchstossen wird. Die Kapsel enthält eine zentrale Oeffnung 8, durch die die Metallverbindung 9 hindurchgeht. Das äussere Zinkgefäss enthält einen inneren perforierten Zinkcylinder 2. Der übliche Depolarisator 4 befindet sich in einer porösen Hülle, z. B. aus Papier und der Deckel 5 dient dazu, um die einströmende Flüssigkeit nach dem perforierten Zinkcylinder hinzuführen. Natürlich kann man die obere Kapsel 7 mit einem Ventil versehen, so dass das Durchstossen nicht nötig ist.

Fig. 338.

C. Casmân. Extraktion von **Kupfer und Legierungen.** Nr. 11073 (26. 5. 05). Zur Gewinnung von Kupfer und seinen Legierungen aus Sand, Aschen u. s. w. wird Na_2CO_3 oder $NaCl$ oder eine Mischung der beiden in solcher Menge hinzugefügt, dass dadurch die kieselsäurehaltige Gangart von dem Kupfer getrennt wird. Die Masse wird erhitzt und das Cu fällt zu Boden. Etwaiges Pb oder Fe bildet Silikat. Will man Bronze haben, so wird $ZnCl_2$ durch die Zufügung von $NaCl$ erzeugt, und soll es Messing werden, so wird die Verflüchtigung des Zn durch die flüssigen Silikate hintangehalten. Etwas Kalk wird zugefügt.

Compagnie Thermo-électrique (System Hermite), Soc. anon. **Kupfersulfid.** Nr. 11300 (30. 5. 05) (Priorität nach dem Patentgesetz 1901 angenommen 27. 4. 05). Es handelt sich um die Darstellung von Kupfersulfid für thermoelektrische Elemente. Kupfer wird zu dunkler Rotglut erwärmt und man lässt S, H_2S oder andere geeignete S-Verbindungen darauf einwirken, und das Sulfid in dem Schwefeldampf abkühlen. Man erhält ein dunkles Produkt, welches einen Ueberschuss von S enthält. Man setzt Cu dazu, so lange noch eine Reaktion stattfindet. Man erhitzt noch etwas länger und lässt dann abkühlen. Statt des Cu kann man auch Cu-Oxyd dem Sulfid zusetzen.

Compagnie Thermo-électrique. Thermoelektrische **Batterie.** Nr. 11301 (30. 5. 05) (Priorität nach dem Patentgesetz 1901 angenommen 27. 4. 05). Hier wird ein einzelnes Element, wie es für den Aufbau von Thermobatterieen gebraucht wird, genau beschrieben, sowie seine Herstellung. Das eine Metall ist Cu, das andere das nach dem Verfahren des vorigen Patentes hergestellte Sulfid.

AUSZÜGE AUS AMERIKANISCHEN (U. S.) PATENTEN.

Erteilt am 3. Juli 1906.

824699. Verfahren zur Behandlung schwer schmelzbarer **Erze,** die Eisensulfid enthalten. L. V. Atkinson (Refractory Ore Synd. Lim., Lnd.). Angemeldet 6. 7. 05. Das Erz wird mit Wasserdampf von einer Temperatur über 170° und unter 400° behandelt. Das FeS wandelt sich zu Sulfat um, während die anderen Metalle, Cu, Ag, Au, unbeeinflusst bleiben und nachher durch Cyanid oder dergl. ausgezogen werden. Etwaiges As entweicht bei der Einwirkung des Dampfes und wird gesammelt.

824828. **Akkumulatorelektrode.** W. L. Silvey. Angemeldet 5. 3. 06. Die Platte besteht aus zwei aufeinander genieteten und mit Querleisten kreuzförmig durchsetzten Bleirahmen, also im Aussehen einem mehrteiligen Fenster ähnelnd. Die Querleisten a und a' jeder Halbplatte sind nach innen verjüngt,

Fig. 339.

so dass der Querschnitt einer Fensterscheibe mit Rahmen die Form der Fig. 339 hat. Die Scheiben bestehen aus zwei perforierten Bleiplatten b, die also nicht ausfallen können. Der Zwischenraum zwischen ihnen wird mit aktiver Masse m ausgefüllt.

825056. Methode zur Behandlung von **Nickel-Kupfer-Matte.** W. M. Johnson. Angemeldet 30. 9. 03. Die Matte wird mit heisser HCl-Lösung behandelt. Die nickelreiche Lösung wird, wenn nötig, erst von Eisen befreit und dann elektrolytisch entnickelt. Der kupferreiche Rückstand wird zu Anoden umgegossen und elektrolytisch raffiniert, wobei das noch darin befindliche Ni in der Lösung bleibt und aus ihr gewonnen wird.

825057. Methode zur Darstellung von **Schwefelsäure** durch Elektrolyse. W. M. Johnson. Angemeldet 10. 10. 03. Eine Lösung von SO_2 wird mit Pb-Anoden und Cu-Kathoden elektrolysiert; am besten benutzt man eine mit SO_2 gesättigte H_2SO_4-Lösung, von der ein Teil nach der Elektrolyse entfernt, der andere verdünnt, wieder mit SO_2 gesättigt und dann durch Elektrolyse wiederum an H_2SO_4 angereichert wird u. s. w. Als Zelle dient ein Kasten, der viele Elektroden, abwechselnd Anoden und Kathoden, enthält, und zwar so angeordnet, dass der Elektrolyt ‾|_|‾|_|‾|_|‾|_ -förmig durch den Kasten fliesst, d. h. an den Elektroden entlang.

825058. Rotierender elektrischer **Ofen.** W. M. Johnson. Angemeldet 13. 10. 03. Der Ofen ist eine dickwandige Trommel, die mit zwei herumgelegten Schienen auf Rollen ruht, also gedreht werden kann. Die Wände des Ofens bestehen aus feuerfestem Material, und in ihnen befinden sich die Heizwiderstände. Im Innern liegt das zu erhitzende Material, das also nur mit der aus feuerfestem Material bestehenden Innenwand des Ofens in Berührung kommt.

825100. Verfahren zur Behandlung von **Kupfer** und anderen Metallen. J. A. Yunck. Angemeldet 3. 2. 03. Das zu desoxydierende Metall wird mit einem Gemisch von Alkalicarbonat und Kohle versetzt und die gesamte Mischung geschmolzen.

825234. Verfahren zur Darstellung von **Calciumcarbid.** J. M. Morehead. Angemeldet 24. 4. 04. Ofenkonstruktion. Aus der Figur, die einen aufrecht stehenden ringförmigen, um eine wagerechte Achse drehbaren Ofen darstellt, und dem in der Official Patent-Gazette abgedruckten Anspruch ohne Beschreibung lässt sich die Konstruktion nicht erkennen. Die obere Elektrode befindet sich in einem luftdicht schliessenden Hut, der Röhren für die Charge und den Gasabzug trägt und mit der Reaktionsmischung umgeben ist. Innerhalb des ringförmigen Ofens (spiralförmig?) liegt ein Kern, der die andere Elektrode zu bilden scheint, und der anscheinend durch Drehung in dem Maasse von der ersten Elektrode entfernt werden soll, in welchem er sich mit Carbid bekleidet. Vergl. übrigens die Figur der Patente von Price in einem der nächsten Hefte, die fast identisch mit der vom Erfinder gezeichneten sind. H. D.

Erteilt am 10. Juli 1906.

825348. Prozess zur Erzeugung von **Ferrolegierungen** mit geringem Kohlegehalt. E. F. Price. Angemeldet 14. 11. 05. In dem in Fig. 340 dargestellten Ofen wird mit Lichtbogen eine Mischung von Ferrosilicium mit einer Metallverbindung, die sich durch Si reduzieren lässt und deren Metall sich mit Eisen legiert, erhitzt. Schlacke und Legierungen werden abgestochen. Die Elektroden sind durch die Charge gegen Oxydation geschützt. Eventuell werden basiche Zuschläge gemacht. Um Stromverluste durch die Charge hindurch möglichst zu vermeiden, wird die EMK des Lichtbogens so niedrig gehalten, wie irgend möglich. Hauptsächlich ist das Verfahren für Reduktion von Chromverbindungen durch Ferrosilicium zur Darstellung von Ferrochrom bestimmt.

Fig. 340.

825359. Elektrischer **Ofen.** F. T. Snyder. Angemeldet 25. 7. 04. Ein Induktionsofen, in Fig. 341 dargestellt. cc' ist der primäre Stromkreis, die Charge, die den feuerfesten Kern k umgibt, bildet den sekundären. Die Charge ist so gewählt, dass mit dem spezifischen Gewicht des Anfangs- und Endproduktes, sowie der

Fig. 341.

Zwischenprodukte auch die Leitfähigkeit zunimmt. Dadurch haben die oberen Lagen der Charge einen grösseren Widerstand als die unteren und werden demnach auch höher erwärmt. Die Patentansprüche enthalten noch eine Anzahl Abänderungen und Ausführungsvorschriften für den Ofenbau.

825386. Elektrischer **Ofen.** J. F. Hammond. Angemeldet 18. 9. 05. Alle sechs Wände des Muffelofens enthalten eine Anzahl von Heizdrähten, die alle getrennt mit einem Kommutator verbunden sind. Je nach Stellung des Kommutators sind alle Widerstände oder keine hintereinander oder nebeneinander geschaltet, so dass man durch eine einfache Drehung des Kommutatorhebels alle möglichen Schaltungskombinationen hervorrufen kann. Der Boden des Ofens ist beweglich.

825591. Stütze für **Anoden.** F., F. H. und W. A. Engelhard. Angemeldet 14. 9. 05. Die Elektrode besteht aus einem gut leitenden Stab, der von einer weniger gut leitenden Röhre umgeben ist. Zweck, Art der Ausführung u. s. w. nach den Ansprüchen und der Abbildung in der Off. Gaz. vollkommen unverständlich.

825837. Trennung für **Akkumulatoren**platten. L. W. Horton (The Rhode Island Electromobile Co.). Angemeldet 17. 3. 04. Zwei durchlöcherte Platten, an einer Seite mit durchbrochenen Rippen oder Furchen versehen, werden aufeinander so befestigt, dass die rauhen Seiten sich berühren, so dass im Innern dieser Doppelplatte die Säure frei zirkulieren kann. Die Platten sollen anscheinend zwischen den Akkumulatorelektroden befestigt werden.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 22. November 1906:

12e. K. 30831. Einsatzfüllkörper für Reaktionstürme und Wärmeaustauschapparate. H. von Kintzel, Kassel. 4. 12. 05.

12m. C. 14110. Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydrat und Alkalialuminaten. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 24. 11. 05.

48a. B. 43483. Rührvorrichtung für galvanische Bäder mittels die Ansaugung des Elektrolyten von unten bewirkenden Eintauchrohres. W. A. S. Benson & Company Limited und A. J. Leaver, London. 26. 6. 06.

Vom 26. November 1906:

12h. T. 9861. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in Apparaten mit durchlässiger Diaphragmen-Kathode. C. P. Townsend, Washington. 29. 8. 04.

12i. C. 13197. Verfahren zum Befreien der Kammergase der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter Schwefelsäure; Zus. z. Pat. 166745. R. Cellarius, Sergiefski Possad, Russl. 1. 12. 04.

12i. C. 14088. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus solchen enthaltenden Lösungen. Chemische Fabrik Phönix, Rohleder & Co., Danzig. 15. 11. 05.

12l. D. 13487. Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats; Zus. z. Pat. 135329. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg. 31. 3. 03.

12l. D. 15277. Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor durch Ueberleiten trockener Gemenge von Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Sauerstoff oder Luft über geeignete Chloride. J. Reiss, Frankfurt a. M. 22. 10. 04.

12q. S. 22154. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester. C. Sorger, Frankfurt a. M. 15. 1. 06.

21c. T. 10942. Einrichtung zum Verteilen und Aufspeichern elektrischer Energie. A. M. Taylor, Birmingham, Engl. 19. 1. 06.

21f. D. 16378. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Wolfram bestehenden Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen. Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. 28. 10. 05.

21f. S. 20965. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht aus chemischen Metallverbindungen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 8. 4. 05.

48a. L. 22342. Vorrichtung zur Elektroplattierung von Hohlkörpern, die auf einer drehbaren Welle befestigt sind. Curt Landsberg & Co., Berlin. 19. 3. 06.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die folgende Anmeldung ist vom Patentsucher zurückgenommen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 22. November 1906:

12e. B. 40622. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen, Luft oder Dämpfen mittels Flüssigkeit im Gegenstrom. 13. 8. 06.

Vom 26. November 1906:

12h. B. 38465. Apparat zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Lichtbogen, welcher zwischen einer rotierenden Elektrode und rings um diese angeordneten feststehenden Elektroden erzeugt wird. 3. 9. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 26. November 1906:

12n. 179988. Einrichtung zur Aufschliessung von Erzen, im besonderen Schwefelerzen. G. E. Kingsley Toronto, Ontario, Kanada. 17. 3. 05.

12o. 179946. Verfahren zur Darstellung von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren. W. Traube, Berlin. 14. 7. 04.

12o. 179947. Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen. L. Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 24. 6. 05.

12o. 179948. Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolalkali. Franz Fritzsche & Co., Hamburg. 27. 9. 05.

12p. 179980. Verfahren zur Darstellung von Silberoxyd, bezw. Quecksilberoxyd in kolloïdaler Form enthaltenden Substanzen. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich am Rh. 2. 2. 00.

12p. 180031. Verfahren zur Darstellung von Aminoarylderivaten der 5-Oxy-1,2-naphtotriazin-7-sulfosäure. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 1. 3. 04.

12q. 180011. Verfahren zur Darstellung von Acetylen-triphenyltriamin. G. Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 23. 4. 05.

17g. 179950. Vorrichtung zur Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen. L'Air Liquide, Société Anonyme pour létude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Paris. 5. 12. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 30. 3. 05 anerkannt.)

17g. 180014. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Sauerstoff von beliebiger Reinheit; Zus. z. Pat. 173620. Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Filiale München, München. 22 3 03.

82a. 179985. Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen; Zus. z. Pat. 124509. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10. 12. 03.

BÜCHERSCHAU.

L'Electricité à l'exposition de Liège 1905. Von **J. A. Montpellier**, Chefredakteur des Electricien, mit einer Einleitung von M. E. Sartiaux, Präsident des französischen Komitees der 5. Gruppe auf der Ausstellung in Lüttich. Verlag von H. Dunod & E. Pinat. Paris 1906. 506 Seiten, 238 Figuren. Preis 18 Frcs.

Wir haben hier eine sehr ausführliche Beschreibung des elektrischen Teiles der Ausstellung vor uns, in der allerdings die Elektrotechnik bei weitem den grössten Raum einnimmt. Die Elektrochemie ist in einem kurzen Kapitel über Elemente mit einer Reihe von Abbildungen neuerer Formen und einem anderen Kapitel über Akkumulatoren vertreten, ferner in einem sehr kurzen Kapitel über Elektrochemie und Elektrometallurgie und in einem etwas ausführlicheren über elektrische Heizungen. Zahlreiche Abbildungen und eine einfache, angenehm zu lesende Sprache machen das Buch empfehlenswert. H. D.

Das Deutsche Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik in München. Historische Skizze von Dr. **Albert Stange**. Verlag von Oldenbourg. München-Berlin 1906. 125 Seiten mit 12 Abbildungen. Preis 3 Mk.

Die Broschüre kommt wohl mit Absicht insofern gerade zeitgemäss, als vor kurzem die Einweihungsfestlichkeiten und die Grundsteinlegung durch den Kaiser stattfanden. Die glänzenden Veranstaltungen in München, die unseren Lesern aus den Tageszeitungen bekannt sein dürften, zeigen nicht minder wie das schnelle Aufblühen dieses Unternehmens das ausserordentlich grosse Interesse aller Kreise, besonders auch das der regierenden Häuser, für das Museum. Bei diesem Interesse konnte es nicht ausbleiben, dass in dem Museum etwas in jeder Beziehung Glänzendes zu stande kam, und die grossen pekuniären Zuwendungen und die vielen Geschenke von Sammlungen, Modellen u. s. w. haben bewirkt, dass das Museum, trotzdem ihm noch ein eigenes Haus bisher fehlte, jetzt schon zu einem der vornehmsten Monumente deutschen Geistes, deutscher Arbeitsamkeit und Nationalsinns geworden ist. Verf. hat alles gesammelt, was von dem Augenblick an, als O. von Miller die Gründung eines solchen Museums anregte, für das grosse Werk geschehen ist. Er gibt zunächst eine historische Einleitung mit der Geschichte der Gründung und dann eine Beschreibung der Bestände des Museums im Jahre 1906. Den Schluss bildet eine nach Jahreszahlen geordnete Entwicklungsgeschichte der Naturwissenschaften. Neues bringt die rein registrierende Broschüre denen, die das Werden des Museums nach den Tageszeitungen verfolgt haben, naturgemäss nicht. Trotzdem ist eine möglichst grosse Verbreitung der auch drucktechnisch hervorragend ausgestatteten Broschüre zu wünschen. H. D.

Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Band 35 über das Jahr 1904. Verlag des Instituts 1905. 1086 Seiten.

Der Band enthält sämtliche Vorträge, die in den Versammlungen der im Titel genannten Gesellschaft gehalten sind, im ganzen 71 Vorträge metallurgischen Inhalts. Wir zählen die für den Elektrochemiker wichtigsten hier auf: Allan: Cyanidprozess für Silbererze nach dem Forrest-Verfahren in Mexiko. Wickes: Beziehung zwischen Arsengehalt und EMK bei der Kupferelektrolyse. Hersam: Bestimmung von Golderzen durch Amalgamation. Williams: Die Entstehung des Diamantes. Lindgren: Die Entstehung von Kupferlagern in Arizona. Fulton: Cyanidprozess. Gross: Cyanidprozess. Hofman: Die Zersetzung und Bildung von $ZnSO_4$ durch Erhitzen und Rösten. Hofman und Norton: Magnetische Scheidung von Blende. Hofman und Magnuson: Einfluss von Silber auf die Chloration und Bromation von Gold. H. D.

Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Band 36 über das Jahr 1905. Verlag des Instituts 1906. 873 Seiten.

Von den 45 Vorträgen erwähnen wir folgende: Addicks: Einfluss von Verunreinigung auf die elektrische Leitfähigkeit von *Cu*. Oxnam: Cyanidprozess für Silber-Golderze in Mexiko. Guess: Elektrolytische Probe von Blei und Kupfer. Brown: Cyanidprozess von Kupfer- und Silbererzen. Gibb und Philp: Die Konstitution der Matten aus der Kupferschmelzung. H. D.

Brockhaus' Kleines Konversations-Lexikon. 5. Auflage. II. Band. L bis Z. 1000 Abbildungen. 65 Bildertafeln, 210 Karten, 27 Textfiguren. Verlag von F. A. Brockhaus, Leipzig. 1906. Preis in Leinwand gebunden 24 Mk. für beide Bände.

Von der schon S. 695 besprochenen Neuauflage liegt hiermit der Schlussband vor. Das ganze Werk mit seinen über 80000 Stichwörtern gibt in der Tat über alles, was dem modernen Menschen begegnen kann, eine kurze, vernünftige Auskunft, und wenn auch jeder unserer Leser für sein Fach sich ausführlicher anderswo Rats erholen kann, so ist doch dieses Hilfsmittel der allgemeinen Bildung für jedermann so nützlich, dass auch an dieser Stelle ein Hinweis auf seine Neuauflage gerechtfertigt erscheint. R. A.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gebiete der angewandten Elektrizitätslehre, mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens u. s. w. Unter Mitwirkung von Borns, Breisig, Giebe, Hartenheim, Haupt, Martens, Nösselt, Sprenger und Stade herausgegeben von Dr. **Karl Strecker.** 19. Jahrg. Das Jahr 1905. 4. Heft. Verlag von Julius Springer. Berlin 1906. Preis 11 Mk.

Wir können uns mit dem Hinweis darauf begnügen, dass der letzte Band des Jahres 1905 erschienen ist. Jeder, der die Fortschritte kennt, wird sie nicht mehr entbehren mögen. H. D.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Monographieen über angewandte Elektrochemie, Bd. 24: Die elektrochemischen Deutschen Reichs-Patente. Auszüge aus den Patentschriften. Von P. Ferchland und P. Rehländer. 230 S. mit 124 Figuren. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 10 Mk.

Zur Erinnerung an Paul Drude. Von F. Richarz und W. König. Verlag von Töpelmann, Giessen. 1906. Preis 1,40 Mk.

Anleitung zum Bau eines elektrisch betriebenen Modellschiffes. Hand- und Lehrbuch für erwachsene Knaben. Von Ingenieur K. Moritz. 40 S. mit 17 Figuren und einer Konstruktionstafel. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig. 1906. Preis 1,25 Mk.

Konstruktion und Berechnung ein- und mehrphasiger Wechselstromgeneratoren. Von H. Birven. 118 S. mit 126 Bildern und vier Konstruktionstafeln. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig. 1906. Preis geb. 4,50 Mk.

Sammlung Wissenschaft. Die Anwendung der Interferenzen in der Spektroskopie und Meteorologie. Von E. Gehrke. 160 S. mit 73 Bildern. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1906. Preis geh. 5,50 Mk., geb. 6,20 Mk.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin sandte uns zwei kleine Broschüren über Drehstrom- und Wechselstrommotoren, Type D, und über Gleichstrommaschinen, Type E. G. 20 bis E. G. 650. — Ferner sandte uns die Firma ihren Geschäftsbericht vom 1. 7. 05 bis 30. 6. 06. Das Grundkapital ist gemäss Generalversammlungsbeschluss auf 100000000 Mk. erhöht. Das Wachstum der Produkte der Firma ist sehr gross; Maschinen, Elektromotore u. s. w. wurden 34 % mehr an Zahl geliefert, als im vorigen Geschäftsjahre (26 % mehr in Bezug auf Kilowattleistung, etwa 600000, und 20 % mehr in Bezug auf Geldwert); dementsprechend ist auch die Arbeiterzahl in der Maschinenfabrik um mehr als 700 (es sind jetzt 7750) gestiegen. Die Nernstlampenfabrik beschäftigt jetzt 1160 Personen (695 im Vorjahre); im ganzen sind über 7500000 Lampen und Brenner abgesetzt. Im ganzen beschäftigt die Firma fast 34000 Personen. Von dem Reingewinn im Betrage von 12889000 Mk. wurden 11 % Dividende bezahlt, 1000000 Mk. für Wohlfahrtseinrichtungen ausgegeben, etwa 1000000 Mk. dem Rückstellungskonto zugewiesen.

Die Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M. sandte uns eine Preisliste über Ofen-, Schamotte- und Graphitwaren-Fabrikation, die für die Elektrochemiker von ganz besonderem Interesse ist. Aus dem sehr reichen Inhalt seien genannt: Muffelöfen für Gasheizung und Petroleumheizung; transportable Muffelöfen für Kohlenfeuerung; Gasschmelzöfen; Barrenschmelzapparate; Gasgebläse-Oefen; Schmelzöfen für Metalle, Flüsse, Emaille u. s. w.; Gasdruckmesser, Zugmesser, elektrische Oefen; Magnesit- und Magnesia-Tiegel und Schalen; Zangen, Laboratoriumsapparate und Probierutensilien.

Die Buchhandlung Dunod & Petit sandte uns ihren Katalog chemischer Bücher.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin. Unser Ehrenmitglied Geh.-Rat Prof. Dr. Landolt feierte am 5 Dezember seinen 75. Geburtstag. Wir können zu unserer Freude mitteilen, dass er seine wichtigen Messungen über die Konstanz der Gewichte bei Reaktionen in alter Rüstigkeit fortsetzt, und wünschen ihm und der Wissenschaft noch viele Jahre ungeschwächter Arbeitskraft. — Prof. Dr. Th. W. Richards von der Harvard-Universität hat die Einladung der Universität angenommen, im Sommerhalbjahr 1907 in Berlin eine Anzahl von Chemikern in sein Verfahren genauer chemischer Bestimmungen einzuführen. Dr. A. Stähler, Assistent am chemischen Universitätslaboratorium, wird bereits im Laufe dieses Halbjahres diejenigen, die an den Uebungen teilzunehmen wünschen, näher vorbereiten.

Dresden. Dipl.-Ing. A. Nägel habilitierte sich für technische Thermodynamik, Gas- und Kühlmaschinen.

Freiburg (Schweiz). Die Mitteilung auf S. 868, die den Tageszeitungen entnommen war, ist unrichtig. Prof. Dr. Baumhauer hatte zu seinen mineralogischen Vorträgen auch die anorganischen übernommen, ist aber jetzt von dieser Verpflichtung entbunden, weil Professor v. Estreicher für anorganische Chemie berufen ist. Professor Baumhauer denkt nicht daran, seine Professur für Mineralogie niederzulegen.

Paris. Der Amerikaner Carnegie hat eine Summe unter dem Namen „Stipendium der beiden Curie" zur Verfügung gestellt, deren Zinsen, 10000 Mk., als Stipendien für Physiker aller Nationen bestimmt sind, die im Laboratorium von Frau Curie arbeiten wollen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 21. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1079. Loebe, Dr. Richard, Chemiker an der Königl. Geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin; durch J. H. van't Hoff.

Adressenänderungen.

Nr. 81. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, jetzt: Berlin NW. 40, Friedrich Karl-Ufer 2.

„ 82. Rathenau, jetzt: Berlin NW. 40, Friedrich Karl-Ufer 2.

„ 475. Scheid, jetzt: Berlin NW. 52, Speener-Strasse 22, II.

„ 1107. Brunner, jetzt: Stuttgart, hauptpostlagernd.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 14. Dezember 1906. Nr. 50. (S. 897—908.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **74**, 208—217 (1906). Alex. Naumann und Adolf Rücker. Seitherige Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse. Enthält eine kurze Darstellung der bekannten Methoden zur Hydrolysenbestimmung nebst Literaturangaben. Berichtigend sei bemerkt, dass V. H. Veley (Journ. Chem. Soc. **87**, 26 [1905]) bei der Untersuchung von Ammoniumsalzen nicht, wie Verff. angeben, die Aethylacetat- und Inversionsmethode, sondern ein sehr unexaktes Siedeverfahren (Verteilung des hydrolytisch abgespaltenen NH_3 zwischen Lösung und Dampfphase) benutzt hat. H. Pick.

ib. 218—221. Alex. Naumann und Wilh. Müller. Destillationsverfahren zur Bestimmung der Hydrolyse. Ist eines der Hydrolysenprodukte flüchtig, so lässt sich zur Untersuchung des Hydrolysengrades folgende Versuchsanordnung benutzen: Die Lösung des betreffenden Salzes von bekannter Konzentration wird in einem Fraktionierkolben zum Sieden erhitzt und das Volumen der Lösung durch zutropfendes Wasser konstant erhalten. Das Destillat wird in Messbüretten aufgefangen und in stets gleichen Destillatvolumina die Menge des übergegangenen flüchtigen Hydrolysenprodukts ermittelt. Die Methode wurde zuerst auf Phenolate angewendet. Ueber eine weitere Anwendung und die rechnerische Ermittlung des Hydrolysengrades aus dem so gewonnenen Beobachtungsmaterial siehe das folgende Referat. H. Pick.

ib. 249—275. Alex. Naumann und Adolf Rücker. Hydrolyse von Ammoniumsalzen. Lösungen von NH_4-Salzen werden nach dem vorbeschriebenen Versuchsverfahren auf ihren Hydrolysengrad beim Siedepunkt untersucht. Es wurde stets in vier bis fünf aufeinander folgenden Destillaten von 25 ccm Inhalt der NH_3-Gehalt bestimmt. Die übergegangenen NH_3-Mengen sind gegenüber der Salzmenge in der Lösung meist sehr klein, so dass die Salzkonzentration keine wesentliche Aenderung erfährt. Trotzdem nimmt die Konzentration des übergegangenen NH_3 bei den ersten Destillaten im allgemeinen rasch ab und erst das vierte und fünfte Destillat enthalten fast gleiche NH_3-Mengen. Offenbar drängen die durch Nachhydrolyse entstehenden $H^{\bullet}$-Ionen, solange ihre Konzentration noch klein ist, die NH_3-Abspaltung in empfindlichem Maasse zurück. Nur bei einigen Salzen, die aus anderen Gründen von vornherein beträchtliche $H^{\bullet}$-Ionenkonzentrationen aufweisen (z. B. $NH_4H_2PO_4$ und $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2SO_4 \cdot 6H_2O$), gehen in allen Destillaten gleiche NH_3-Mengen über. Verff. sehen sich daher genötigt, die NH_3-Menge, welche eine noch unveränderte oder wenigstens fast unveränderte Ammoniaksalzlösung abgeben würde, durch Rechnung zu ermitteln. Die NH_3-Mengen für 25, 50, 75 u. s. w. ccm-Destillat sind experimentell festgestellt, aus ihnen wird durch graphische Extrapolation die NH_3-Menge a für 1 ccm Destillat gefunden, welche für direkte Bestimmungen zu klein ist. In dieser Extrapolation dürfte jedoch nach Ansicht des Ref. eine wesentliche Unsicherheit des Verfahrens liegen, da die hydrolytisch abgespaltenen NH_3-Konzentrationen gerade in dem Gebiet zwischen 0 und 25 ccm Destillat bei anfänglich kleinen $H^{\bullet}$-Ionenkonzentrationen am raschesten variiert werden, wie die Theorie vorhersehen lässt und auch die Daten der Verff. für 25, 50, 75 ccm Destillat wahrscheinlich machen. — Um die absoluten NH_3-Konzentrationen der Lösungen zu ermitteln, wurden analoge Versuche mit reinen Ammoniaklösungen gemacht und wiederum die übergegangene NH_3-Menge für 1 ccm Destillat graphisch ermittelt. Das Verhältnis q dieses Wertes zur NH_3-Konzentration der Lösung ist nur in erster Annäherung für verschiedene Konzentrationen in einem engen Bereich konstant zu setzen, da, wie bekannt, wässerige NH_3-Lösungen dem Henryschen Gesetze nicht folgen. Der Wert a/q liefert dann die gesuchte Ammoniak-Konzentration der Salzlösung. Die auf diesem Wege ermittelten Hydrolysengrade dürften nur der Grössenordnung nach richtig sein. Dem Verdünnungsgesetze folgen die Versuchsergebnisse, wie zu erwarten, nicht. Die folgende Tabelle gibt einige Ergebnisse der Arbeit wieder:

Hydrolysengrade von NH_4-Salzlösungen beim Siedepunkt in Prozent des Gehaltes an NH_4.

Normalgehalt der Lösung an NH_4	4	2	1	1/4
Chlorid	0,0198	0,03	—	—
Bromid	—	0,028	—	—
Rhodanid . . .	0,0208	—	—	—
Sulfat	—	0,191	0,23	0,398
Chromat . . .	—	—	31,00 [1])	—
Oxalat	—	—	—	2,68

1) Nach Ansicht der Verff. durch methodische Fehler zu hoch. H. Pick.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

William Gardiner. D. R.-P. Nr. 173615, Kl. 21b, Gruppe 22. Patentiert vom 26. 2. 05 ab, ausgegeben am 17. 9. 06. Aus einer wellenförmig dicht zusammengefalteten Bleiplatte bestehende **Sammlerelektrode.** Das zu sehr dünnen Platten ausgewalzte und fein perforierte Pb wird in Falten gelegt, und so eine Platte A gebildet, die durch Zusammenlöten der Falten an zwei oder mehreren, mit den Seitenkanten der Platte parallelen Linien aa' zusammengehalten wird, damit die in den Falten befindliche Masse nicht ausfallen oder durch den Elektrolyten ausgewaschen werden kann. Die Platte wird auf bekannte Weise formiert, aber nur die in den Falten sitzende aktive Masse bleibt, die aussen sitzende

wird abgekratzt, um Abfall und Kurzschluss zu vermeiden. Fig. 342 und 343 zeigen die Platte. H. D.

Fig. 342.

Fig. 343.

Edouard Heymann. D. R.-P. Nr. 174287, Kl. 21b, Gruppe 7. Patentiert vom 28. 5. 07 ab, ausgegeben am 23. 7. 06. **Positive Polelektrode für galvanische Elemente mit neutralem Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen, bezw. schwer löslichen Bleiverbindung als Depolarisator (Elementelektrode).** Das Element, für welches die Elektrode bestimmt ist, ist $Zn \mid ZnSO_4 \mid PbSO_4 \mid Pb$. Eine neutrale Lösung ist gewählt, um das Amalgamieren des Zn zu vermeiden. Die Elektrode besteht aus einem Antimonbleigitter, in welches das aus feinem Blei- und Platinschwamm (statt desselben auch Cu, Ag, Kohle, MnO_2 u. s. w.) bestehende Gemisch eingestrichen wird. Die Elektrode wird durch Eintauchen in H_2SO_4 sulfatisiert, wobei das Pt als Beförderer der H_2-Entwicklung und $PbSO_4$-Bildung wesentlich ist. Die Elektrode wird dann in das Element eingebracht, und nach Entladung wieder in H_2SO_4 regeneriert. Eine neutrale Lösung im Element ist, was Erfinder nicht erkannt zu haben scheint, deshalb notwendig, weil in saurer Lösung keine Reduktion von $PbSO_4$, sondern H_2-Entwicklung eintreten würde. H. D.

Fabre & Schmitt. D. R.-P. Nr. 176064, Kl. 21b, Gruppe 16. Patentiert von 8. 4. 04 ab, ausgegeben am 29. 9. 06. **Verfahren zur Verringerung des inneren Widerstandes der positiven Polelektrode elektrischer Sammler, die aus in eine nichtleitende Hülle lose eingefüllten Massekörnern gebildet wird.** Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass auf elektrolytischem Wege zwischen den Massekörnern ein Netz von metallischem Blei erzeugt wird, das die Masse zusammenhält und die Stromzuleitung zu den einzelnen Körnern sichert. Die Platten werden dazu kathodisch behandelt, so dass die Oberfläche der Körner mit schwammigem Blei überschichtet wird. Nunmehr wird die Platte in H_2SO_4 von 35^0 Bé. als Anode benutzt und ihr gegenüber eine neue, zu verbleiende Elektrode gestellt; Stromstärke etwa 4 Amp. pro Kilogramm Elektrodengewicht. Dadurch dehnt sich die Masse der ersteren Elektrode aus und erzeugt so einen inneren Druck, der den Zusammenhalt der ganzen Platte verstärkt. Man vermeidet so die schweren Masseträger, und das Bleigewicht ist gegenüber demjenigen der aktiven Masse sehr klein. An den schmalen vier Seiten der Platte wird als Zuleitung ein Bleirahmen eingelegt, von dem aus noch Bleizungen in die Masse hineinragen mögen. H. D.

Emil Laurence Oppermann. D. R.-P. Nr. 177218, Kl. 21b, Gruppe 15. Patentiert vom 4. 4. 05 ab, ausgegeben am 11. 10. 06. **Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Vermischen der wirksamen Masse mit solchen Stoffen, welche, wie tierische Haare, Wolle, im Betriebe des Elementes von selbst wieder entfernt werden.** Die Platte soll durch die Einbettung von klein zerschnittenen Haaren sehr porös werden, ohne an Festigkeit zu verlieren. Die besten Resultate soll man erhalten, wenn die wirksame Masse $^1/_2$ bis $1^1/_2$ % Haare enthält. Erfinder nimmt an, dass die Haare beim Gebrauch vollständig verschwinden, ohne dem Akkumulator zu schaden; ferner sollen nach Angabe des Erfinders solche Elektroden, die mit unzerschnittenen Haaren angerührt sind, leicht zerfallen. Stoffe, wie Holz, Stroh und Kork, die schon früher vorgeschlagen sind, werden dagegen beim Gebrauch nicht oder nur äusserst langsam zerstört. H. D.

F. E. Polzeniusz und R. B. Goldschmidt. D. R.-P. Nr. 176393, Kl. 21b, Gruppe 25. Patentiert vom 1. 5. 04 ab, ausgegeben am 2. 10. 06. **Verfahren zur Herstellung poröser Zinkplatten für elektrische Sammler mit unveränderlichem alkalischen Elektrolyten.** Eine Paste von ZnO und $ZnCO_3$, die dann reduziert wird, gibt keine haltbaren Platten, auch ist die Herstellung umständlich. Eine brauchbare poröse Platte erhält man, wenn man auf einer Elektrode Zink aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung niederschlägt. Eine Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, in der etwas Zn aufgelöst wird, wird mit Zn-Anode und dem Träger, z. B. dünnen, perforierten Zinkplatten, als Kathode elektrolysiert. Das Zn schlägt sich in nicht schwammiger, aber je nach Stromdichte und Konzentration mehr oder weniger poröser Form nieder. Der Niederschlag haftet sehr gut und ist so reaktionsgierig, dass die Platte sich schon an der Luft durch Oxydation erhitzt. Der Erfinder ist der Ansicht, dass ein Akkumulator aus solcher Zinkplatte, einem alkalischen Elektrolyten (am besten Alkalikarbonat) und einer positiven Elektrode von Ni, Cu oder dergl. sich leicht laden lässt nach der Formel:

$$\text{Entladung: } Zn + K_2CO_3 + H_2O = ZnO + K_2CO_3 + 2\,H,$$

$$\text{Ladung: } ZnO + K_2CO_3 - Zn + K_2CO_3 + O.$$

Ueber den Nutzeffekt wird vorsichtigerweise nichts angegeben; wenn nämlich eine Spur „Cr oder Ni oder dergl." auf der Kathode abgeschieden wird (und das wird nicht ausbleiben, wenn diese Metalle in der anderen Elektrode vorhanden sind), so wird die Ladung kathodisch kein ZnO reduzieren, sondern H_2 entwickeln, infolge der Vernichtung der Ueberspannung für H. H. D.

W. Morrison und C. Bulkley. D. R.-P. Nr. 177216, Kl. 21b, Gruppe 22. Patentiert vom 21. 2. 05 ab, ausgegeben am 17. 10. 06. **Aus röstförmigen, unter Zwischenschaltung poröser Einlagen in einem Rahmen horizontal übereinander aufgeschichteten und mit wirksamer Masse ge-**

füllten Plattenelementen bestehende **Sammlerelektrode.** Streifen aus isolierendem Material werden abwechselnd mit Streifen aus aktiver Masse aufeinander geschichtet und bilden so die Elektrode. Fig. 344 ist Seitenansicht einer Elektrode, unten rechts ein kleiner Teil im Querschnitt, der in Fig. 345 deutlicher ausgeführt ist. Fig. 346 bildet den Schnitt *4—4* von Fig. 345, Fig. 345 den Schnitt *3—3* von Fig. 346. Fig. 347 ist ein zum Teil gefüllter Streifen mit aktiver Masse, Fig. 348 ein isolierender Streifen. Die Enden der Rahmen *1* sind mit schwalbenschwanzförmigen Ansätzen *3* versehen, welche in entsprechend geformte Nuten von senkrechten Leisten *15* und *16* (Fig. 344) eingesetzt werden. Die Leisten *15* und *16* sind unten durch ein Plattenelement *12* verbunden, das rostförmig sein kann, aber kein wirksames Material enthält. Auf dieses kommt zunächst ein Blatt *11* von porösem Material, dann ein isolierendes Einsatzstück *7* aus chemisch widerstandsfähigem Stoff mit durchlaufendem Steg *8* (Fig. 348) und oberen und unteren Zähnen *9*, zwischen denen sich Quernuten *10* befinden. Ueber diese Platte wird wieder ein poröses Blatt *11* gelegt, auf dem die Platte *1* mit ihrer Ausfüllung aus aktiver Masse (Fig. 347) ruht; in der gleichen Reihenfolge werden dann die Teile *11*, *7*, *11*, *1* mehrmals aufeinander geschichtet (Fig. 344) und durch ein, dem Plattenelement *12* ähnliches Stück *13* über der obersten Platte *7* abgedeckt. Das Stück *13* ist mit der Ableitung *14* versehen. Die ganze Platte bildet eine Elektrode, so dass es nicht schadet, wenn die Zwischenplatten *7* leitend werden sollten. Man sieht, dass die aktive Masse nicht ausfallen kann und dass der Elektrolyt gut durch die Platte hindurch zirkulieren kann. H. D.

C. Th. Dörr. D. R.-P. Nr. 177217, Kl. 21b, Gruppe 2. Patentiert vom 16. 3. 05 ab, ausgegeben am 12. 10. 06. Trennungsplatten, Hüllen und dergl. aus Nitrocellulosegeweben für die Elektroden von **Primär-** und **Sekundärelementen.** Zur Umhüllung von Masseplatten, die das Ausfallen der aktiven Masse verhindern soll, hat man Baumwolle oder dergl. benutzt, deren einzelne Fäden nitriert und dadurch dem Angriff des Elektrolyten weniger ausgesetzt sind. Die Nitrierung ist aber nur oberflächlich, so dass die oberste Schicht der Fäden mit der Zeit abfällt oder Risse bekommt, wodurch das Innere für den Angriff des Elektrolyten blossgelegt wird; ferner quellen sie leicht auf, wodurch die Zirkulation erschwert wird, und werden dabei leitend, wodurch die Isolation illusorisch wird. Erfinder schlägt Gewebe aus gelatinierter Nitrocellulose vor; man bekommt sie, wenn man Nitrocellulose in Aceton, Essigäther, Amylacetat, Alkoholäther oder dergl. löst, die Lösung mechanisch zu Fäden verspinnt und diese nach Entfernung der Lösungsmittel zu Schnüren und Geweben verarbeitet. Die Fäden sind glatt und widerstandsfähig gegen Säuren und Salze. Man kann die Gewebe als Ersatz für Hartgummi, Celluloïdplatten und dergl. mit Vorteil verwenden, da sie durchlässiger sind als diese; ihre Elastizität ist dabei von besonderem Vorteil. H. D.

Aktiengesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke, Berlin. D. R.-P. Nr. 175125, Kl. 21e, Gruppe 10. Patentiert vom 18. 11. 05 ab, ausgegeben am 10. 9. 06. Element- und Leitungsprüfer (**Potentialanzeiger**). Der Apparat ist eine kleine Kapsel, aus der sich ein Metallband ein Ende lang herausziehen lässt und nach Loslassen selbsttätig wieder in die Kapsel zurückzieht, also nach Art der bekannten Kapseln mit Metermaassbändern. Das Metallband, das in der Kapsel in Form einer Uhrspiralfeder befestigt ist, bildet die eine Stromzuführung, die andere ist durch eine an der Seite der Kapsel liegende leitende Platte dargestellt. Will man z. B. ein Element prüfen, so stellt man letztgenannte Platte auf den einen Pol und zieht das Band so weit heraus, dass man es mit dem anderen Pol in Berührung bringen kann. Gibt das Element Strom, so wird im Innern der Kapsel eine dem Neeffschen Hammer ähnliche Vorrichtung in Bewegung gesetzt und es entsteht ein schnarrendes Geräusch. H. D.

Fig. 344.

Fig. 345.

Fig. 346.

Fig. 347.

Fig. 348.

C. Kraft. D. R.-P. Nr. 177651; Zusatz zum Patent Nr. 154564 vom 24. 11. 03, Kl. 21c, Gruppe 44. Patentiert vom 30. 5. 05 ab, längste Dauer 23. 11. 18, ausgegeben am 1. 10. 06. Ein Dreiwegschalter zur Ladung von **Sammlerbatterieen** ohne Zusatzmaschine. Die Kontakte der einzelnen Batteriegruppen sind in drei konzentrischen Kreisen angeordnet, von denen zwei die Kontakte der beiden Endgruppen enthalten, der dritte die übrigen Kontakte. Die Kontakte werden von einem dreiarmigen Schleifhebel bestrichen; zwei Arme bilden eine Gerade, der dritte steht dazu schiefwinklig. Die Vorrichtung ist für solche Batterieen besonders geeignet, die eine

viel geringere Entlade- als Ladespannung haben, z. B. alkalische Akkumulatoren. Für die Ladung wird der Hebel so gedreht, dass dadurch die Batterie in zwei nebeneinander geschaltete Batterieen zerfällt, bei der Entladung so, dass die sämtlichen Zellen hintereinander geschaltet sind. H. D.

Th. A. Edison. D. R.-P. Nr. 179277, Kl. 21 b, Gruppe 1. Patentiert vom 7. 1. 03 ab, ausgegeben am 29. 10. 06. Verfahren und Einrichtung zur Abscheidung der Elektrolytflüssigkeit aus den in **Sammlerzellen** entwickelten Gasen. Die Erfindung soll die unangenehme Beigabe bei Akkumulatorladungen verhindern, dass die entweichenden Gase Elektrolytflüssigkeit mit sich reissen, wodurch der Aufenthalt

Fig. 349.

in den die Sammler beherbergenden Räumen weniger behaglich und der Gesundheitszustand von Mensch und Apparatur gefährdet wird. Zu dem Zweck werden die Gase mit möglichster Wucht gegen Prellflächen geleitet, wobei sie die Flüssigkeitsteilchen besser abscheiden, als wenn sie langsam an feuchten Wänden hinschleichen, und wodurch die Flüssigkeit dem Sammler erhalten bleibt, die Gase aber vollkommen trocken werden. Dafür muss, um das Rückfliessen der Flüssigkeit zu ermöglichen, die Ausgangsöffnung gross sein, und um beides zu erreichen, muss die Gasentleerung der Zelle periodisch geschehen. Fig. 349 stellt die Anordnung auf einem alkalischen Akkumulator (Konstruktion Edison) vor. Der Behälterdeckel enthält ein Halsstück *2* mit in dessen Oeffnung fest angebrachter Sitzfläche *3*. Auf dieser ruht ein Rückschlagventil *4* mit einem Gewicht *5*. In das Halsstück *2* ist ein Kopfstück *6* mit Kanal *7* und dem darüber befindlichen Deflektor *8* eingeschraubt. Die obere Mündung des Ganzen ist durch ein Drahtnetz *G* verschlossen. Wenn der Gasdruck im Behälter *1* gross genug ist, so wird das Ventil zurückgedrückt und die Gase entweichen schnell, wobei sie die Flüssigkeit abgeben, die die Wände der ganzen Vorrichtung befeuchtet und das Heben des Ventils infolge der Adhäsion gegen die Sitzfläche noch erschwert. Das setzt sich periodisch fort, und die über dem Ventil sich ansammelnde Flüssigkeitsschicht befördert noch die Flüssigkeitsabgabe von seiten des Gases. Ein Teil der Flüssigkeit wird für die Benetzung zurückgehalten, der überflüssige Teil fliesst durch das Ventil zurück. Der Deflektor *8* hat den Zweck, die Gase möglichst auszubreiten, um die Explosionsgefahr nach dem Austritt aus den Maschen des Drahtnetzes *G* zu erschweren. Quer durch das Element liegt noch eine Hartgummiplatte *15*, deren Löcher bei sehr starker Gasentwicklung durch Schaum geschlossen werden, wodurch ein erhöhter Gasdruck unter der Platte *15* erzeugt wird; sie unterstützt auf diese Weise die Wirkung des Ventils. Die andere Oeffnung *10* mit Deckel *11*, Feder *13*, Verschluss *11* und Gummidichtung *12* dient als Füllöffnung und hat mit der Patentanmeldung nichts zu tun. H. D.

Th. A. Edison. D. R.-P. Nr. 179278; Zusatz zu Patent Nr. 179277 vom 7. 1. 03; Kl. 21 b, Gruppe 1. Patentiert vom 11. 12. 04 ab, längste Dauer 6. 1. 18, ausgegeben

Fig. 350.

am 29. 10. 06. Einrichtung zur Abscheidung der Elektrolytflüssigkeit aus den in **Sammlerzellen** entwickelten Gasen gemäss Patent Nr. 179277. Bei der im vorigen Patent beschriebenen Anordnung setzt sich bei sehr starker Gasentwicklung so viel Flüssigkeit im Ventil ab, dass sie während der Oeffnungszeit nicht vollkommen abläuft, so dass sich allmählich viel Flüssigkeit im Ventil anhäuft. Auch ist das Ventil des vorigen Patentes nicht gasdicht. Erfinder bildet das Rückschlagventil deshalb so aus, dass es in der Flüssigkeit frei schwimmen kann, so dass es sich nicht eher schliesst, als bis die Flüssigkeit fast ganz abgelaufen ist. Ausserdem gibt er dem Ganzen noch einen Verschluss. Fig. 350 zeigt die neue Anordnung. Das Ventilgehäuse *5*, welches von einem Stützrand *6* des mit dem Behälter *1* bei *3* verschweissten Deckels gehalten wird, trägt eine Sitzfläche *8*, auf der das Ventil *9*, ein hohler Glaskörper, aufsitzt. Das Gehäuse hat oben eine Oeffnung *10* (oval, damit das Ventil, wenn es sich gegen sie legen sollte, die Oeffnung nicht schliesst). Das Ganze ist gegen Staub durch Kappe *11* geschützt, die sich bei hinreichendem Gasdruck hebt und dann den Austritt des Gases gestattet. H. D.

Th. A. Edison. D. R.-P. Nr. 177772, Kl. 21 b, Gruppe 25. Patentiert vom 11. 12. 04 ab, ausgegeben am 23. 10. 06. Verfahren zur Auffrischung von mit Graphit oder anderem unlöslichen, leitenden Material versetzten wirksamen Massen **alkalischer Sammler.** Erfinder glaubt, dass der Kapazitäts-

nachlass nach längerem Gebrauch, der hauptsächlich die Nickelelektrode trifft, durch lösliche Verunreinigung erzeugt wird, die sich an die die Leitfähigkeit der Masse erhöhenden Graphitblättchen ansetzt und so die Leitfähigkeitserhöhung illusorisch macht. Er schlägt deshalb vor, die Elektroden, deren Kapazität abgenommen hat, kräftig kathodisch zu polarisieren, indem man eine Hilfsanode einsetzt oder den Akkumulatorbehälter, wenn er aus vernickeltem Metall besteht, selbst als Anode nimmt. Es ist gut, auch die Eisenelektroden gleich mit kathodisch bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung zu polarisieren. Dabei wird der Elektrolyt heiss und die Verunreinigungen lösen sich auf. Um die Stromwärme möglichst auszunutzen, werden die Zellen in Asbest oder dergl. eingewickelt. Welches auch die Ursache ist (des Erfinders Ansicht betreffs der Verunreinigungen ist wahrscheinlich nicht zutreffend), jedenfalls erhalten die Platten durch diese Behandlung ihre alte Kapazität wieder. H. D.

G. Martin Zingel. D. R.-P. Nr. 178855, Kl. 21b, Gruppe 23. Patentiert vom 4. 11. 05 ab, ausgegeben am 22. 10. 06. Elektrische **Sammlerbatterie mit doppelpoligen Elektrodenplatten.** Benutzt man die eine Seite derselben Elektrodenplatte als positive, die andere als negative Elektrode, so muss man, wenn man die beiden Seiten durch eine isolierende Zwischenwand trennt, leitende Verbindungen von einer Seite zur anderen herstellen, was meist durch nietenförmige Leiter geschieht, die mit den Nietköpfen in die beiden wirksamen Massen hineinragen. Dadurch entstehen aber oft Undichtigkeiten, und sowie derselbe Elektrolyt beide Seiten berührt, ist natürlich Kurzschluss vorhanden. Erfinder verbindet die beiden Seiten durch einen einzigen, sich durch die Massen verzweigenden Leiter, an dessen Durchgangsstelle die isolierende Scheidewand taucherglockenförmig ausgebildet ist. Fig. 351 zeigt die Platte im Längs-, Fig. 352 mehrere Platten im Querschnitt. Die Scheidewand *a* teilt die Platten in die beiden Hälften *b* und *c*. Oben durch die Glocke *e* tritt der Leiter *f* durch, der sich in die fadenförmigen Ausläufer *g* verteilt. In *e* bleibt stets eine Gassäule, die die Kommunikation der beiderseitigen Elektrolyte verhindert. Am besten wird der Leiter an der Durchgangsstelle noch mit Paraffin *h* abgedichtet. Die Platten sollen sehr dauerhaft sein und 50 Wattstunden pro Kilogramm Batteriegewicht geben. H. D.

R. Kother. D. R.-P. Nr. 174237, Kl. 12i, Gruppe 8. Patentiert vom 23. 3. 05 ab, ausgegeben am 18. 9. 06. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von **Bleichlauge (Hypochlorit).** Vergl. Engl. Patent Nr. 7020; Z. f. Elektroch. **12**, 734.

G. Levi. D. R.-P. Nr. 174698. Patentiert vom 22. 6. 04 ab, ausgegeben am 18. 9. 06. Verfahren zur Gewinnung von reiner **Tonerde** und Alkalisilikat aus natürlichen Doppelsilikaten. Das Doppelsilikat wird durch Alkalihydroxyd oder -karbonat unter einem Druck von nicht unter 6 Atm. und bei hoher Temperatur zersetzt. Es bildet sich Alkalisilikat, das herausgelöst wird, und Tonerde nebst den Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, bleibt zurück. Die Tonerde wird durch Erhitzen mit hochkonzentriertem Alkali nun ebenfalls gelöst. Bemerkenswert ist, dass sich bei hohem Druck kein Aluminat bildet, sondern nur Silikat. Beispiel: Mahle 100 kg Leucit zu feinem Pulver und setze 100 kg KOH und 300 Liter Wasser hinzu. Erwärme im Autoklaven bei 18 Atm., filtriere heiss, wasche mit KOH und Wasser nach. Koche den Rückstand mit $NaOH$. Die filtrierte Lösung enthält dann technisch reines Natriumaluminat. H. D.

F. Curtius & Co. D. R.-P. Nr. 175416, Kl. 12m, Gruppe 5. Patentiert vom 22. 5. 04 ab, ausgegeben am 21. 9. 06. Verfahren zur Herstellung von **Aluminiumoxyd** aus Bauxit. Die Aufschliessung des Bauxit gelingt ohne Druck und ohne Zusammenschmelzen mit Soda, wenn man bei dem Auslaugen mittels $NaOH$ das richtige Mengenverhältnis nimmt, und zwar auf 1 Mol Al_2O_3 1,7 Mol $NaOH$. Beispiel: Man erhitzt 10 kg Bauxit mit 27prozentiger $NaOH$ in obigem Verhältnis im offenen Kessel zwei Stunden, rührt die erhaltene Lauge, wobei die Hauptmenge des Al_2O_3 ausfällt und versetzt die Lösung mit Kalkmilch, wodurch der Rest des Al_2O_3 ausgefällt wird. Ein Versuch mit Zusatz von 1,1 Mol $NaOH$ auf 1 Mol Al_2O_3 brachte letzteres nur zu 62,7% in Lösung, während 1,7 Mol $NaOH$ auf 1 Mol Al_2O_3 eine Ausbeute von 97,6% ergab. Sind im Bauxit Stoffe, die $NaOH$ binden, so muss natürlich von Zeit zu Zeit neues $NaOH$ in den Betrieb gegeben werden. H. D.

O. Schmidt. D. R.-P. Nr. 176080, Kl. 12k, Gruppe 8. Patentiert vom 1. 6. 05 ab, ausgegeben am 6. 10. 06. Verfahren zur Darstellung von **Alkalicyaniden.** Der Erfinder benutzt die Nitride der Erd- und Erdalkalimetalle zur Gewinnung von Ammoniak. Dass diese Nitride leicht aus dem Metall entstehen, so leicht entstehen, dass es z. B. überhaupt nicht einfach ist, stickstofffreies Mg zu gewinnen, ist lange bekannt, auch dass die Nitride mit Wasser sich leicht in Ammoniak umwandeln; das verrät schon der starke Geruch nach NH_3, den z. B. elektrolytisch dargestelltes Mg stets aufweist. Erfinder hat gefunden, dass der Stickstoff des Magnesiumnitrids sich leicht in Cyan umwandeln lässt. Ein Gemenge von Mg_3N_2, Na_2CO_3 und C gerät beim Erwärmen ins Glühen, das sich selbsttätig fortsetzt unter Bildung von $NaCN$; Luft ist auszuschliessen und das Mengenverhältnis der Gleichung:

$$Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + 3\,MgO$$

entsprechend zu wählen. Calciumnitrid gibt ebenso gute Resultate. Weiter fand Erfinder, dass es nicht nötig ist, das Mg_3N_2 vorher zu isolieren; man erhält in guter Ausbeute $NaCN$, wenn man ein der Gleichung:

$$3\,Mg + 2\,N + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + 3\,MgO$$

entsprechendes Gemisch erhitzt (Rotglut). — Beispiel 1: 5 Teile Mg_3N_2 (78prozentig), 4,1 Teile trockene Soda, 0,5 Teile ausgeglühter Kienruss im H_2-Strom mit schwacher Gebläselampe 1/2 bis 3/4 Stunde erhitzt und Auslaugung des $NaCN$. — Beispiel 2:

Fig. 351.

Fig. 352.

3,6 Teile Mg-Pulver, 5,3 Teile Na_2CO_3, 2 Teile Russ in einer Stickstoffatmosphäre auf Dunkelrotglut einige Stunden erwärmt. H. D.

Firma E. Merck, Darmstadt. D. R.-P. Nr. 178019, Kl. 12i, Gruppe 16. Patentiert vom 3. 2. 05 ab, ausgegeben am 5. 11. 06. Verfahren zur Darstellung von **Baryumperkarbonat.** Die neue Verbindung $BaCO_4$ bildet sich, wenn man CO_2 auf BaO_2 einwirken lässt und die Mischung dabei alkalisch hält:

$$BaO_2 + CO_2 = BCO_4.$$

Das neue Perkarbonat ist zur Darstellung von H_2O_2 geeignet. — Beispiel: Man leitet unter Rühren in Wasser, das BaO_2 suspendiert enthält, CO_2 so ein, dass BaO_2 im Ueberschuss bleibt; man kann dies daran erkennen, dass das Filtrat der Mischung kein $Ba(OH)_2$ enthält, denn BaO_2 und $BaCO_4$ sind unlöslich. Temperatur bleibt unter 30°. Das $BaCO_4$ wird abfiltriert und ausgewaschen. Das Salz lässt sich nicht lange trocken aufbewahren; es zersetzt sich zu $BaCO_3$. H. D.

C. M. J. Limb. D. R.-P. Nr. 176615, Kl. 12i, Gruppe 36; Zusatz zum Patent Nr. 130644 vom 24. 10. 00. Patentiert vom 27. 8. 05 ab, längste Dauer 23. 10. 15, ausgegeben am 19. 10. 06. Verfahren zur Reduktion der als „Psilomelane" bekannten **Baryummanganite** zwecks Erzeugung von **Baryumcarbid** und metallischem **Mangan.** Nach Patent Nr. 130644 erhitzt man das Erz mit so viel Kohle im elektrischen Ofen so hoch, dass alles reduziert wird. Wegen der zur BaC_2-Bildung nötigen hohen Temperatur verflüchtigt sich ein Teil des Mangans und geht verloren. Nach der vorliegenden Abänderung des Verfahrens wird das Gemisch aus dem Psilomelan und der zur Reduktion des Mangans gerade ausreichenden Kohle im elektrischen Ofen zunächst schwach erwärmt, unter Zusatz von Flussmitteln, wie CaO, $BaCO_3$, $BaSO_4$, CaF_2 u. s. w. je nach der Zusammensetzung der Gangart. Man bekommt reines, fast C-freies Mn (unter Zusatz anderer Metalle nach Wunsch Legierungen) und eine leicht abziehbare Schlacke, die in einem anderen Ofen mit Ueberschuss von C und einem Hilfsmetall (z. B. Eisen) erwärmt wird; das Hilfsmetall dient zur Aufnahme des vorhandenen Si, P, S u. s. w. Man erhält ein unreines Carbid, das mit Wasser zu unreinem Acetylen und einer rohen Barytlauge zersetzt wird. Letztere wird chemisch gereinigt, um daraus kristallisiertes $Ba(OH)_2$ zu gewinnen. H. D.

G. W. Ireland und H. St. Sugden. D. R.-P. Nr. 175401, Kl. 12k, Gruppe 3. Patentiert vom 6. 10. 03 ab, ausgegeben am 17. 9. 06. Verfahren zur Gewinnung von **Ammoniak aus dem Stickstoff** der Luft durch Ueberleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten **Torf.** Die früheren Verfahren geben meist 550° als untere Temperatur an, weil im Dammer steht, dass die Zersetzung von Wasserdampf durch glühende Kohlen erst bei 550° beginnt. Das ist aber falsch, vielmehr bekommt man viel bessere Ausbeuten, wenn man unter 500° arbeitet. Die Patentschrift zeigt das an einer tabellarischen Zusammenstellung der Versuche, die die Erfinder zum Vergleich ihres Verfahrens mit den früher beschriebenen gemacht haben. Folgendes ist ein dem Grossbetrieb entnommenes Beispiel für das neue Verfahren. Eine aufrecht stehende Retorte wurde mit 300 kg Torf, der 54 % Feuchtigkeit und in trockenem Zustande 1,19 % N enthielt, beschickt. Durch den Rost am Boden der Retorte wurde ein auf etwa 400° überhitztes Luft-Dampfgemisch eingeführt und die Temperatur durch an verschiedenen Stellen eingeführte Pyrometer verfolgt. Wird die Temperatur zu hoch, d. h. über 450°, so erhöht man die Dampfzufuhr, ist sie zu niedrig, so verringert man die Zufuhr. Die durch das Rootsche Gebläse zugeführte Menge Luft war 200 cbm/Stunden, die Dampfmenge ist variabel. Unter Umständen wird eine zu hoch werdende Temperatur dadurch niedrig gehalten, dass man nicht mehr überhitzte Luft, sondern kalte einbläst. Nach 6 Stunden war fast aller Torf verbrannt (bis auf etwa 20 kg), so dass etwa 118 kg trockener Torf verbraucht waren. Die Abgase enthalten gewöhnlich 1 % H, 2 % CO und dürfen nie mehr als 4 % brennbare Gase enthalten, andernfalls ist die Erwärmung stellenweise zu hoch gewesen. Die Gase gehen durch Skrubber zur Entfernung von Staub und Teer, durch Na_2CO_3-Lösung zum Auffangen des CH_3COOH, und schliesslich durch Absorptionstürme, in denen heisse H_2SO_4 niederfliesst, zur Absorption der NH_3. Das Ergebnis war, dass 12,64 kg $(NH_4)_2SO_4$, entsprechend 3,06 kg NH_3, bezw. 2,6 % NH_3, auf trockenen Torf berechnet, erhalten wurden. Ausserdem entstehen als verwertbare Nebenprodukte noch Teer, Kohlenwasserstoffe, Essigsäure u. s. w. H. D.

Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. D. R.-P. Nr. 174845, Kl. 12h, Gruppe 1. Patentiert vom 4. 5. 05 ab, ausgegeben am 22. 9. 06. Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von **Gasen (Wasserelektrolyse).** Fig. 353 zeigt den senkrechten Schnitt durch den kreisförmigen Apparat. b ist die eine Elektrode, die sich innerhalb einer Glocke c aus isolierendem Material befindet. Die Wand aa ist die andere Elektrode, von der aber nur der unten befindliche Teil von Stromlinien getroffen wird, weil die tief reichende Wand c wenig Stromlinien in den oberen Teil von a gelangen lässt. d ist eine auf den Boden gelegte Isolierschicht. Die Gase, die sich an b entwickeln, steigen in die Glocke über b, die sich an a entwickelnden Gase in das Innere der cylindrischen Röhre, die von a eingeschlossen wird. H. D.

Fig. 353.

K. J. Vareille. D. R.-P. Nr. 178123, Kl. 12i, Gruppe 13. Patentiert vom 7. 10. 05 ab, ausgegeben am 5. 11. 06. Trog zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch **Elektrolyse von Wasser.** Fig. 354 zeigt den Apparat. Die beiden Elektrodenräume des Elektrolyseurs sind durch **V**-förmige Zellen getrennt, so, dass die untere Spitze *20* jeder Zelle in die darunter stehende Zelle hineinragt. Diese Zellen *9*, von denen die unterste durch *10* mit dem Boden vergossen, die oberste mittels der Wand *11* mit Laschen *12* und Schrauben *21* mit dem Deckel verschraubt ist, sind mit einem Isoliermaterial *18* (Ebonit, Glas, Asbest oder dergl.) bekleidet. Dies alles ist nicht neu. Neu dagegen ist, dass auch die Elektroden *13* in Form eines **V** ohne Spitze angeordnet sind und in die Zwischenräume der Zellen *9* hineinragen, während ältere ähnliche Anlagen einfach senkrecht stehende Platten verwendeten. Der Widerstand ist dadurch geringer. Die aus gewelltem und mit Rippen versehenen Eisenblechen angefertigten Elektrodenteile werden von der Gewindestange *14* mit Muttern *15* gehalten. Die Elektroden stehen nur so tief, dass die Spitzen *20* der **V**-förmigen Zellen tiefer liegen als sie. Die Elektroden sind natürlich gegen den Deckel und

dieser gegen den Trog 7 isoliert. Die Gefässe 22 auf dem Deckel, deren Ansätze 23 bis unter die Flüssigkeit hineinragen, dienen zum Nachfüllen, ausserdem sind noch Röhren und sonstige Anordnungen (mit Wasserventil) zur Abführung des Gases vorgesehen, die auf der Abbildung nicht gezeichnet sind. Die anderen Abbildungen der Patentschrift erklären noch

Fig. 354.

Einzelheiten, die nicht wesentlich für die Erfindung sind. H. D.

A. Frank. D. R.-P. Nr. 177703, Kl. 12i, Gruppe 1; Zusatz zum Patent Nr. 174324 vom 29. 11. 05. Patentiert vom 8. 3. 06 ab, längste Dauer 28. 11. 20, ausgegeben am 1. 11. 06. Verfahren zur Herstellung von reinem Wasserstoff aus Wassergas. Im Hauptpatent Nr. 174324 wird das Wassergas über Carbid geleitet, und zwar werden zur Entlastung des Carbids die anderen Gase des Wassergases, wie CO und CO_2 auf chemischem Wege vorher entfernt. Vorliegendes Zusatzpatent schlägt die Entfernung durch starke Abkühlung vor, wodurch die CO_2, etwaiger Siliciumwasserstoff u. s. w. fest werden, das CO flüssig. H. D.

Graf H. J. Wessels. D. R.-P. Nr. 176090, Kl. 12i, Gruppe 15; Zusatz zum Patent Nr. 162911 vom 30. 5. 03. Patentiert vom 10. 8. 04 ab, längste Dauer 28. 8. 18, ausgegeben am 8. 10. 06. Luftozonisierungsapparat. Im Patent Nr. 162911 besteht die eine Elektrode aus einer Reihe von im Halbkreis angeordneten Spitzen, die zwischen zwei Scheiben gehalten werden; in diesem Zusatzpatent besteht sie aus Spitzen, die an einem vollen Kreis angebracht sind. Der Apparat bildet im ganzen einen Cylinder; er nimmt weniger Platz ein als der alte. Fig. 355 zeigt den Längsschnitt, Fig. 356 den Querschnitt. Ein leitender Cylinder *c* mit Glasdeckel *j* und im Fuss *h* feststehend, ist mit ringförmigen Teilstücken *b* umkleidet, zwischen denen die Ringscheiben *a* (mit sägeförmigem Rande, Fig. 356) eingeklemmt sind. Die andere Elektrode ist der weitere Cylinder *d*, umgeben von der Wand des ganzen Apparates *e*. Zwischen *d* und *e* zirkuliert Wasser zwecks Kühlung. Zwischen *a* und *d* gehen

Fig. 355.

Fig. 356.

die dunklen elektrischen Entladungen über und durch denselben Zwischenraum wird Luft geleitet, durch den Stutzen unten links eintretend, durch das Rohr oben Mitte ozonisiert austretend. Die Zuleitung *k* zum inneren Cylinder *c* ist durch ein Glasrohr *l* geschützt, das Ganze durch den Deckel *g* geschlossen. H. D.

AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

Compagnie thermo-électrique. Thermoelektrische Batterie. Nr. 11301 A (30. 5. 05). Priorität nach dem Patentgesetz 1901 angenommen 27. 4. 05. Hier ist eine Anordnung beschrieben, wie die nach dem vorigen Patent (s. S. 892) hergestellten Elementteile zu einer grossen Batterie zusammengestellt werden.

W. P. Thompson (R. Goldschmidt und E. Polzeniusz). Weissblei und Karbonate. Nr. 11347 (30. 5. 05). Bleiweiss oder eine Mischung von Blei-

weiss mit verschiedenen Mengen von Bleioxyd werden durch Elektrolyse einer Lösung erhalten, die Natriumacetat und Karbonat enthält, in einem Mengenverhältnis, das so abgepasst ist, dass die Anode nicht oxydiert wird und an der Kathode kein Blei ausfällt. Der Karbonatgehalt wird aufrecht erhalten, indem man entweder Kohlensäure direkt in die elektrolytische Zelle einleitet oder besser, indem man sie durch die in Fig. 357 abgebildete Einrichtung zuführt. Die Anoden *b* bestehen aus dicken Bleiplatten, die Kathoden *c* aus dünnen Bleiblechen. Aus dem Elektrolyseur *a* fliesst die Lauge in das Gefäss *e*, nachdem sie das Filter *q* passiert hat, in welchem das feste Bleiweiss zurückgehalten wird. Dann geht die Lauge in den Kessel *f*, wo sie entweder aus einer Kohlensäureflasche mit Rückschlagventil *k* oder aus anderer Quelle mit Hilfe des Kompressors *l* mit Kohlensäure gesättigt wird. Darauf wird die Flüssigkeit wieder in die Zelle *a* zurückgedrückt. Da die Menge des mit dem Karbonat zugleich abgeschiedenen Oxyds sich mit der Temperatur ändert (sie ändert sich übrigens auch mit dem Druck), kann der Kessel *f* erwärmt werden. Andere Metallkarbonate lassen sich mit demselben Apparat darstellen.

Fig. 357.

C. Luckow. **Sekundärbatterie.** Nr. 11353 (30. 5. 05). Es handelt sich um die auf S. 734 besprochene Methode zur Regeneration sulfatisierter oder sonst unbrauchbar gewordener Akkumulatorplatten durch Elektrolyse in einer äussert verdünnten H_2SO_4-Lösung.

E. Albert. **Elektrotypie.** Nr. 11527 (1. 6. 05). Die Bleiplatte, auf welcher durch Pressung das zu vervielfältigende Modell abgedruckt werden soll, hat auf der Rückseite eine elastische Lage und darüber den eisernen Druckstempel, der mit irgend welchen Rillen u. s. w. versehen ist. Ueber den Vorteil dieser Rillen, auf die das Patent hauptsächlich Gewicht legt, ist nichts angegeben.

Fig. 358. Fig. 359.

A. Schanschieff. **Akkumulatorelektrode.** Nr. 11654 (3. 6. 05). Plantéplatten werden so mit Rillen versehen, wie die Figuren es zeigen, und zwar auf der einen Seite so, wie Fig. 358 zeigt, auf der anderen so, wie Fig. 359 zeigt, so dass die Rillen senkrecht zueinander stehen. Man kann auch konzentrische Rillen auf der einen, und von der Mitte aus strahlenförmig verlaufende auf der anderen Seite wählen.

A. Schanschieff. **Akkumulatorelektrode.** Nr. 11654 A (4. 12. 05). In den im vorigen Referat besprochenen Platten werden noch höhere Rippen *c* angebracht, die senkrecht zu den niedrigen Rippen stehen. Ausserdem geht noch eine kreuzförmige Rippe *e* durch die ganzen Platten (Fig. 360 u. 361).

H. C. Hubbell. **Akkumulatorelektrode.** Nr. 11861 (6. 6. 05). Nickeloxyd wird mit Nickelfäden und -streifchen zu einer Paste verrührt, dass das Ganze einen Kuchen bildet, in dem die Fäden in allen Richtungen liegen. Der Kuchen wird in einer Tasche von feiner Gaze aus nacktem oder vernickeltem Eisen eingeschlossen. Die Platte ist leicht zu reduzieren oder zu oxydieren.

Fig. 360.

H. C. Hubbell. **Akkumulatorelektrode.** — Nr. 11862 (6. 6. 05). Die Kathodenplatten werden hergestellt, indem man eine Lage von fein verteiltem Silber *3* (Fig. 362 und 363) auf die beiden Seiten einer perforierten Platte *1* aus Nickel oder vernickeltem Eisen aufbringt, oder auf ein Netzwerk, dessen Enden *6* frei bleiben. Die Platten werden dann in ein Blatt *4* aus Asbest, Papier oder dergl. eingehüllt und ausserdem mit *Ni*-Gaze oder vernickelter Eisengaze 7 umwickelt. Streifen *8* fassen die Enden sämtlicher Platten zusammen, wie die Fig. 363 zeigt.

Fig. 361.

G. G. Hepburn und Mather & Platt. **Alkali-Elektrolyse mit Glockenapparat.** Nr. 12221 (13. 6. 05). Die Glocken *2* (Fig. 364) befinden sich in dem Kessel *1* und enthalten Elektroden *4* und daneben stehen Elektroden *3*. Cl_2 entweicht durch Röhre *5* und Luft wird in Röhre *6* am Schluss der Operation eingeblasen. Der Kessel *1* ist mit der Röhre *8* durch den Blattstiel 7 verbunden. Röhre *8* hat entweder Hähne oder ist von verschiedener Bohrung, so dass der Stand der Flüssigkeit in jeder Zelle beliebig geregelt werden kann. In

Fig. 362. Fig. 364.

Fig. 363. Fig. 365.

einer zweiten Konstruktion stehen die Kessel *1* unmittelbar ohne Blattstiel auf Röhre *8*, in einer dritten führt die Röhre *7* in die Zelle hinein und bildet eine Art Siphon. Ein einzelner Kessel kann auch in verschiedene Teile geteilt werden, von denen dann jeder eine Glocke *4* enthält. Fig. 365 zeigt eine andere Modifikation mit getrenntem Füllrohr *19* und Ablaufrohr *20*. Die Verbindungsrohre *7 A* haben Rückschlagventile *21*, die sich von selbst schliessen, wenn die Flüssigkeit eine bestimmte Höhe erreicht hat.

F. T. Keliey. **Akkumulator.** Nr. 12253 (13. 6. 05). Die positive Masse besteht aus einer Mischung von Mennige und Bleifeilicht, die mit H_2SO_4 angerührt wird. Die negative Masse besteht aus Bleischnitzeln, gemischt mit Blei, welches durch Fällung mittels Zn aus Acetatlösung gewonnen ist, oder mit Bleiglätte. Die Masse kommt in poröse Taschen und die so gebildeten Elemente werden in geeignete Gefässe mit H_2SO_4 gesetzt. Die positive Platte kann man zuerst in $CaCl_2$-Lösung tauchen, um die Ladung zu beschleunigen.

A. Classen. **Metallniederschläge.** Nr. 12291 (13. 6. 05). Bei der Abscheidung von Metall auf Gegenstände werden Glukosine oder ähnliche Substanzen oder Extraktionen von Pflanzen, Wurzeln, Rinde oder Samen, die solche Substanzen oder Derivate derselben enthalten, z. B. Süssholzextrakt, einzeln oder gemischt dem Bade zugefügt, um einen glänzenden Niederschlag zu erlangen. Der Erfinder führt ein Beispiel an, bei dem er Süssholzextrakt zu einem Bad aus $ZnSO_4$, Na_2SO_4, $ZnCl_2$ und Borsäure hinzugefügt hat. H. D.

AUSZÜGE AUS AMERIKANISCHEN (U. S.) PATENTEN.

Erteilt am 17. Juli 1906.

825981. Verfahren zur Umwandlung von schwammigem **Blei in Bleisulfat.** C. J. Reed (Lecurity Investment Co.). Angemeldet 7. 5. 03. Die Neuerung besteht darin, dass die mit schwammigem Pb bedeckte oder aus solchem bestehende Elektrode (z. B. Akkumulatorelektrode) in verdünnte H_2SO_4 getaucht wird und mit einer anderen Elektrode, auf der Platinmohr niedergeschlagen ist, kurz geschlossen wird, so dass also für die Auflösung des Pb in H_2SO_4 die Ueberspannung unschädlich gemacht wird. Was sich nicht alles patentieren lässt!

826076. Halter für **Elektrotypieen.** Roy D. Wilson. Angemeldet 12. 9. 05. Ein aufrecht stehendes Brett- oder Rahmenwerk trägt klammerartige Ansätze, in die andere kleinere Bretter eingeklemmt werden, die also eine Art wagerecht liegendes Regal bilden. An letzteren sind Metallstäbe befestigt, die die eigentliche, aus Drähten zusammengebogene Aufhängevorrichtung für die mit Metall zu überziehenden Gegenstände tragen.

826173. **Akkumulatorplatte.** A. E. Knight (Firma James H. Churchill). Angemeldet 8. 11. 05. Die Platte besteht aus zwei perforierten Platten, die auf einer Seite Ansätze, Rippen oder dergl. tragen und mit der gerippten Seite so aufeinander gelegt werden, dass die Erhöhungen der einen Platte in die Vertiefungen der anderen eingreifen. Der Zwischenraum zwischen beiden wird mit aktiver Masse ausgefüllt, auch liegt zwischen beiden, um die Stromzuführung zu erleichtern, noch ein Blech, das mit den Platten verbunden ist.

826301. Elektrochemisches Verfahren zur Erzeugung von **Stickstoffverbindungen.** J. W. Wood. Angemeldet 21. 2. 02. Der Elektrolyt wird dauernd von einem starken Luftstrom durchströmt, so dass er stets mit N_2 gesättigt ist, und wird bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Die Elektroden stehen auf dem Boden der Elektrolysierzelle. Ueber ihnen befindet sich je ein Trichter, mit der weiten Oeffnung nach unten, der die entstehenden Stickstoffverbindungen auffangen soll; diese sollen durch ein von der anderen Seite des Trichters nach oben führendes Rohr abgeleitet werden.

826354. Verfahren zur Darstellung von **Tonerde.** H. C. Peffer (Pittsburgh Reduction Co.). Angemeldet 2. 2. 06. Kalk oder eine andere Erdalkaliverbindung wird mit Bauxit erwärmt und das Produkt mit Na_2CO_3 behandelt, wobei Aluminat entsteht. Die Aluminatlösung wird abfiltriert und auf irgend eine Weise zersetzt, z. B. durch Einleiten von CO_2.

826435. **Metallextraktion durch Elektrolyse aus Erzen.** A. Lénàrt. Angemeldet 18. 9. 05. Es handelt sich um das in der Z. f. Elektroch. **11**, 967 beschriebene Verfahren von Ganz & Co.

Erteilt am 24. Juli 1906.

826614. Verfahren zur Darstellung von **Salzsäure** und **Calciumcarbid.** W. H. Seamon.

Fig. 366.

Angemeldet 14. 3. 06. Calciumchlorid wird geschmolzen und gasförmige Kohlenwasserstoffe, z. B. Acetylen (!), werden hindurchgeleitet. Dabei soll CaC_2 entstehen und HCl entweichen. Der Erfinder hat anscheinend an das Multiplikationsverfahren aus dem Mittelalter gedacht. Oder ob er mit der HCl die Kosten der Schmelzung des CaC_2 decken will?

826742. Verfahren zur Darstellung von **Metallverbindungen** und Darstellung von **Carbiden.** E. F. Price (Union Carbide Co.). Angemeldet 13. 10. 03. Die zu reduzierende Mischung, z. B. die Carbidmischung, wird vorgewärmt, indem die Abgase hindurch streichen, und gelangt dann in die Reduktionszone, wo sie auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Das Carbid wird fortwährend entfernt und die frische Charge strömt nach. Die Abgase werden aufgefangen und ihre Verbrennung wird ebenfalls zur

Vorwärmung benutzt. Das Carbid wird durch Rotation entfernt. Weiter ist über die Vorrichtung, die in Fig. 366 abgebildet ist, nichts angegeben.

Fig. 367.

826743. Verfahren zur Reduktion von **Verbindungen** und zur Darstellung von **Carbid.** E. F. Price (Union Carbide Co.). Angemeldet 18. 1. 06. Fig. 367 zeigt den Apparat. Auch hier ist der Hauptnachdruck in den Ansprüchen auf die Vorwärmung gelegt, die ebenso geschieht, wie in dem vorigen Patent. Das Verfahren ist hier ohne Erklärung aus der Abbildung zu ersehen. Man sieht, dass es sich um eine Widerstandserhitzung handelt, und dass das geschmolzene Produkt unten abgestochen werden soll.

826744. Apparat zur Reduktion von **Metallverbindungen** und zur Darstellung von **Carbid.** E. F. Price (Union Carbide Co.). Angemeldet 18. 1. 06. Patent für den im Patent 826742 benutzten Apparat (Fig. 366). Es ist in den 20 Ansprüchen weiter nichts gesagt, als dass die eine Elektrode sich innerhalb eines Hutes befindet, dass der Ofen Gasabzugsröhren trägt und dass die andere Elektrode zurückziehbar ist.

826745. Apparat zur Reduktion von Verbindungen und zur Darstellung von **Carbid.** E. F. Price (Union Carbide Co.). Angemeldet 18. 1. 06. Patent für die Ofenkonstruktion des nebenstehenden Ofens (Fig. 367).

826925. Verfahren zur Sulfatisierung von **Erzen.** E. Enke. Angemeldet 15. 11. 05. Das Verfahren besteht darin, dass die Erze mit Natriumbisulfat und $FeSO_4$ gemischt werden und die Mischung unter Luftausschluss erhitzt wird, so dass nur Ferrosulfat zersetzt wird (?).

826962. Elektrischer **Ofen.** B. Platschick. Angemeldet 27. 11. 05. Nach den Patentansprüchen ist nur zu erkennen, dass es ein Muffelofen aus feuerfestem Material ist, in dessen Wänden sich die Heizwiderstände befinden; die Seitenwände lassen sich entfernen. Ein die Hitze zurückwerfendes Polster verhindert zu starke Ausstrahlung. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 29. November 1906:

1a. B. 38738. Verfahren zum Anreichern sulfidischer, von Carbonaten begleiteter Erze. A. J. F. de Bavay, Kew, Florimel, Victoria, Austr. 13. 12. 04.

12h. B. 40300. Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23. 6. 05.

12h. P. 17858. Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbogen, welcher zwischen einer zentralen Elektrode und einer diese umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegenelektrode übergehen und unter dem Einfluss eines magnetischen Kraftfeldes eine Drehungsbewegung ausführen. A. J. Petersson, Alby, Schwed. 13. 11. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Schweden vom 18. 4. 05 anerkannt.)

12o. N. 7973. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure. A. Naumann, L. Moeser, Giessen, und E. Lindenbaum, Frankfurt a. M. 17. 8. 05.

17g. C. 11126. Verfahren zur Verflüssigung von Gasen. G. Claude, Paris. 20. 9. 02.

21f. J. 8478. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen, wie Molybdän, Wolfram oder Legierungen beider Metalle. Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg. 8. 6. 05.

21f. L. 21208. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Wolfram- oder aus Molybdänmetall für elektrische Glühlampen. J. Lux, Wien. 15. 6. 05.

21f. L. 22430. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus Wolfram- oder Molybdänmetall; Zus. z. Anm. L. 21516. J. Lux, Wien. 10. 2. 06.

21f. L. 22458. Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen. J. Lux, Wien. 9. 4. 06.

21f. L. 22477. Verfahren zur Herstellung besonders dünner Metallfäden für elektrische Glühfäden; Zus. z. Anm. L. 21514. J. Lux, Wien. 12. 4. 06.

21f. L. 22478. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen; Zus. z. Anm. L. 21513. J. Lux, Wien. 12. 4. 06.

22f. W. 25683. Verfahren zur Darstellung von farbechtem blauschwarzen Eisenoxyduloxyd. C. Wülfing, Hönningen a. Rh. 2. 5. 06.

40a. B. 39820. Verfahren zum Schmelzen von Erzen und zum Abscheiden von Kupferstein in ununterbrochenem Betriebe in einem mit Trennungsraum versehenen Bessemerofen. R. Baggaley, Ch. M. Allen und E. W. Linquist, Butte, V. St. A. 22. 4. 05.

40a. G. 21934. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kupfer und Blei aus armen und zusammengesetzten Erzen durch Chlorieren und Reduzieren der erhaltenen

Chlormetalle mit Wassergas. J. Gathy, Mons, Belg. 3. 10. 05.

Vom 3 Dezember 1906:

12g. N. 8186. Verfahren zur Herstellung platinierter Kontaktkörper. M. Neumann, Cronberg i. T. 2. 1. 06.

12i. D. 14724. Verfahren zum Konzentrieren von Schwefelsäure über 60° Bé. hinaus. O. Dieffenbach, Darmstadt. 18. 5. 04.

12i. H. 32795. Verfahren zur Darstellung von Stickoxyd aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen. F. Häusser, Kaiserslautern. 11. 4. 04.

12i. H. 36057. Verfahren zum Haltbarmachen verdünnter wässeriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd; Zus. z. Pat. 174190. W. Heinrici, Halle a. S. 28. 8. 05.

12o. E. 10691. Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- und Aralkylchlorpropanolen). J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 18. 6. 04.

12o. G. 23281. Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd und von Ameisensäuremethylester. M. Goldschmidt, Dresden-A. 6. 7. 06.

12q. E. 10556. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Anm. E. 10430. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14. 1. 05.

21b. F. 20308. Positive Polelektrode für elektrische Sammler. H. W. Fuller, New York. 13. 6. 05.

21b. K. 30658. Einrichtung bei elektrischen Sammlern zur Verhinderung von Kurzschlüssen zwischen benachbarten Platten. A. E. Knight, Somerville, V. St. A. 8. 11. 05. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 16. 11. 04 anerkannt.)

21f. A. 12336. Glühkörper für Leucht- und Heizzwecke. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. 29. 8. 05.

21f. A. 12738. Glühkörper für Leucht- und Heizzwecke aus hochschmelzenden Leitern erster und zweiter Klasse; Zus. z. Anm. A. 12336. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. 13. 1. 06.

21f. A. 12739. Verfahren zum Entlüften von Glühlampen, deren Glühkörper aus Leitern erster und zweiter Klasse bestehen; Zus. z. Anm. A. 12336. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. 13. 1. 05.

21f. K. 29745. Elektrolytlampe. F. Kuschenitz, Wien. 15. 6. 05.

26a. E. 10883. Verfahren zur Schaffung oder Erhöhung eines Methangehaltes in solchen Gasgemischen, welche Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthalten, durch Ueberleiten der Gase über metallisches Nickel. H. S. Elworthy, St. Albans, und E. H. Williamson, London. 13. 5. 05.

48a. M. 23098. Warenträger für galvanische Bäder. E. Müller, Charlottenburg. 9. 3. 03.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 3. Dezember 1906:

12a. 180115. Verfahren zur Konzentration von Flüssigkeit. C. L. Prache und C. G. V. Bouillon, Paris. 25. 3. 05.

12i. 180052. Verfahren zum Konzentrieren von Salpetersäure durch Elektrolyse. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen. 28. 9. 05.

12i. 180070. Vorrichtung zum Reinigen heisser Gase, namentlich schwefliger Säure. J. Shields, Willesden-Green. 1. 9. 04.

12i. 180071. Verfahren zur Reinigung von schwefliger Säure für den Bleikammerprozess. J. Shields, Willesden-Green. 1. 9. 04.

12k. 180118. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur. O. Schmidt, Bonn a. Rh. 10. 10. 05.

12k. 180141. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Ueberleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzte kohlenstoffhaltige Materialien; Zus. z. Pat. 175401. G. W. Ireland und H. S. Sugden, London. 6. 10. 03.

12o. 180087. Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Oelsäure, Elaïdinsäure, Erucasäure und Brassidensäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6. 5. 05.

12o. 180157. Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6. 4. 05.

12p. 180119. Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten; Zus. z. Pat. 158501. E. Merck, Darmstadt. 20. 10. 04.

12p. 180120. Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. G. Nardelli und V. Paolini, Rom. 31. 3. 05.

BÜCHERSCHAU.

Koppe-Husmanns Anfangsgründe der Physik mit Einschluss der mathematischen Geographie und Chemie. Für den Unterricht an höheren Lehranstalten, sowie zur Selbstbelehrung. Bearbeitet von Dr. **Karl Knops.** 31. Auflage. 604 Seiten mit 462 Figuren, Spektraltafel und Sternkarte. Verlag von G. D. Baedeker. Essen 1906. Preis 6 Mk.

Für das Buch ist die Tatsache bezeichnend, dass es hiermit seine 31. Auflage erlebt hat. Dies beweist, dass es den Zweck, eine elementare Darstellung von Physik und Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten zu geben, in jeder Beziehung erfüllt. Die vorliegende Ausgabe ist zum Teil noch von dem vor kurzem verstorbenen Professor Husmann bearbeitet worden, und der Herausgeber hat die Bearbeitung im Sinne von Husmann fortgesetzt. Ein solches Buch ist natürlich nur dann brauchbar, wenn es den Fortschritten der Wissenschaft mit äusserster Genauigkeit folgt, was man leider von vielen elementaren Physikbüchern nicht sagen kann. Vielleicht ist die Sorgfalt, mit der dies in allen Auflagen dieses Buches geschehen ist, der Hauptgrund für seine Beliebtheit. Die Darstellung ist durchaus modern, und man findet auch speziell in dem Kapitel über elektrochemische Dinge und in dem Anhang über Chemie vieles erwähnt, was erst in neuester Zeit entdeckt ist. Auch verwendet es, soweit es in einer Elementarphysik überhaupt möglich ist, die neueren Theorieen der Lösungen, und zwar in durchaus sachgemässer Weise. Das Einzige, was Ref. an dem Buche auszusetzen hat, ist, dass es die Chemie mehr als eine Art Anhang behandelt, während doch schon in dem Teil, der über Stromerzeugung handelt, chemische Kenntnisse vorausgesetzt werden müssen. Auch die radioaktiven Sub-

stanzen werden kurz erwähnt. Den Schluss bildet ein Anhang über Maasseinheiten, eine geschichtliche Uebersicht über die wichtigsten Ereignisse auf dem Gebiete der Physik und Chemie, sowie ein Fremdwörterverzeichnis mit Angabe der griechischen und lateinischen Stammwörter. H. D.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Unter Mitarbeit von S. Arrhenius, Frau S. Curie, J. Elster und H. Geitel, F. Giesel, W. Marckwald, E. Rutherford, F. Soddy, E. Warburg, W. Wien und unter besonderer Mitwirkung von H. Becquerel und Sir William Ramsay, herausgegeben von **J. Stark.** 3. Band, 2. Heft, Nr. 10. 238 Seiten. Verlag von S. Hirzel. Leipzig 1906.

Ausser den Referaten enthält das Jahrbuch folgende Originalarbeiten:

P. Gruner: Tabellen für die theoretische Abklingung der β-Strahlung von induzierter Radiumaktivität und von Radiumemanation.
P. Gruner: Tabellen für die Exponentialfunktion mit negativen Exponenten, $y = e^{-x}$.
T. Godlewski: Ueber die Eigenschaften des Aktiniums.
J. Traube: Die Volumtheorie.
J. Traube: Volumtheorie und Elektronentheorie.
C. D. Child: Der Stand der Forschung über den Lichtbogen. H. D.

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Dr. G. Benischke. Heft 8. **Lichtstrahlung und Beleuchtung.** Von **Paul Högner.** 66 Seiten mit 37 eingedruckten Abbildungen. Verlag von Vieweg & Sohn. Braunschweig 1906. Preis geh. 3 Mk., geb. 3,50.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der Lichtausbreitung, d. h. der Lichtausstrahlung von Flächen, von Körpern und von Bogenlampen; zahlreiche Kurven zeigen die Verteilung der Ausstrahlung im Raum. Der zweite Teil gibt Regeln für die Verteilung von Lampen und überhaupt über die Art, wie man Räume am besten beleuchtet. Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Beleuchtung von Strecken. Das Bändchen soll den Elektrotechniker bei der Projektierung und Ausführung von Beleuchtungsanlagen, insbesondere bei der Wahl, Verteilung und Bestimmung der Stärke der Bogenlampen unterstützen. Das mit zahlreichen Tabellen versehene Heft wird diesen Zweck in bester Weise erfüllen und kann daher durchaus empfohlen werden. H. D.

Repetitorien der Elektrotechnik. Herausgegeben von A. Königswerther. 8. Band. **Elektrische Beleuchtung.** Von Dr. Ing. **Berthold Monasch.** 229 Seiten mit 83 Abbildungen. Verlag von M. Jänecke. Hannover 1906. Preis brosch. 5,60 Mk., geb. 6,20 Mk.

Nach einer Einleitung über elektrische Lichterzeugung behandelt Verf. sein Thema in den Abschnitten Photometrie, die Bogenlampen, die Glühlampen, Schaltung im Stromkreise, Installation und Bedienung, Lichtausstrahlung, Wirkungsgrade und Beleuchtung. Trotz der Festsetzungen vom Genfer Elektrizitätskongress herrscht in der Praxis und ganz besonders bei den Konsumenten noch stete Unsicherheit und Verwechslung der photometrischen Begriffe, wie z. B. Lichtstärke, Lichtstrom, Beleuchtung, Flächenhelle u. s. w. Selbst in Lehrbüchern ist keine scharfe Unterscheidung getroffen. Verf. legt sein Hauptaugenmerk mit darauf, diese Begriffe scharf zu definieren und sie in der ganzen Darstellung konsequent in der im Jahr 1897 festgelegten Weise anzuwenden. Das Buch ist nicht etwa vom Standunkt der Lichtverkäufer oder Lichtkonsumenten geschrieben, sondern der Verf. hat sich möglichst unparteiisch zwischen beiden Interessenten gehalten, wodurch besonders die Darstellung der photometrischen Messungen ein ganz anderes Gesicht bekommen hat, als man sie in vielen Broschüren, selbst in Lehrbüchern, findet. Dies und dann die leicht verständliche und angenehme Darstellungsart werden dem Buche sicher eine schnelle Verbreitung in den Interessentenkreisen verschaffen. H. D.

Armour Institute of Technology Chicago. Gegründet von **Philip D. Armour.** Jahrbuch 1906/07. 14. Jahrg.

Wir können uns mit dem Hinweis auf das Erscheinen des Buches begnügen, das zugleich ein Vorlesungsverzeichnis und eine Chronik des Instituts ist. H. D.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Berlin (Gesundheitsamt). Der Stabsarzt Prof. Dr. Uhlenhuth wurde zum Direktor im Kaiserl. Gesundheitsamt ernannt. — Der Fabrikbesitzer Blanckerts erhielt als Anerkennung für seine Tätigkeit für das Deutsche Museum die königl. bayrische goldene Medaille für Kunst und Wissenschaft.

Christiania. Den Nobelpreis für Physik erhielt Professor J. J. Thomson, denjenigen für Chemie Professor H. Moissan.

Mailand. Prof. Raoul Pictet erhielt den Königl. Preis von 10000 L. für seine Ausstellung der Apparate zur Gewinnung von Sauerstoff aus flüssiger Luft.

New York. Der Professor für anorganische Chemie an der Columbia University Dr. E. H. Miller starb im Alter von 39 Jahren.

Paris. Da die Räume der Sarbonne ungenügend sind, ist ein Neubau des chemischen Institutes beschlossen.

Warschau. Der Dozent der Chemie Dr. K. Lagodzinsky starb im Alter von 35 Jahren.

Wien (Universität). Der a. o. Professor der Chemie Dr. K. Garzorolli Edler von Thurnlack ist gestorben.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Adressenänderung.

Nr. 823. Holzmüller, jetzt: Dipl.-Ing., Chemiker. Hagen i. W., Bergstrasse 47.
„ 831. Fraenckel, jetzt: Heidelberg, Goethe-Str. 14.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 21. Dezember 1906. Nr. 51. (S. 909—916.)

ÜBER DIE EIGENBEWEGUNG DER TEILCHEN IN KOLLOIDALEN LÖSUNGEN.

Von *The Svedberg.*

(Zweite Mitteilung.)

Vor einiger Zeit habe ich in der Z. f. Elektrochemie[1]) das Resultat einer experimentellen Untersuchung über die Eigenbewegung der Kolloïdpartikeln mitgeteilt. Es wurden für die Quantitäten Amplitude A, Schwingungszeit τ und Viskosität des Lösungsmittels η folgende Beziehungen gefunden:

1. $$\frac{A}{\tau} = \text{konst.},$$

2. die Darstellung von A als Funktion von η „ergab eine Kurve hyperbolischer Form".

Ich hatte damals davon noch keine Kenntnis, dass in der Tat für die Brownsche Bewegung eine mathematische Theorie existiert, die nur auf ihre experimentelle Prüfung wartete. Die fragliche Arbeit ist in Drudes Annalen **17**, 549 (1905); **19**, 289 (1906), publiziert und stammt von A. Einstein, dem erfolgreichen Vertreter der molekularen Theorie der Wärme[3]).

Er folgert für die Bewegungen suspendierter Teilchen eine Reihe interessanter Formeln und reiht daran folgende beachtenswerte Betrachtungen:

„Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmässigkeiten wirklich beobachten lässt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgrösse möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben ... Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!" — Im Mai 1905 schreibt Einstein: „Es ist möglich, dass die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogen. ‚Brownschen Molekularbewegung' identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, dass ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte."

Gegen Ende 1905 steht die Sache schon etwas besser. Aus den Arbeiten von Siedentopf und Zsigmondy[1]) ist es nämlich hervorgegangen, dass „nicht nur die qualitativen Eigenschaften der Brownschen Bewegung, sondern auch die Grössenordnung der von den Teilchen zurückgelegten Wege durchaus den Resultaten der Theorie entsprechen. Ich will hier nicht eine Vergleichung des mir zur Verfügung stehenden dürftigen Erfahrungsmateriales mit den Resultaten der Theorie anstellen, sondern diese Vergleichung denjenigen überlassen, welche das Thema experimentell behandeln."

Die Einsteinsche Formel für den von einem suspendierten Teilchen zurückgelegten Weg lautet:

$$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{3\pi k P}},$$

in der

Δ_x = die Weglänge,
t = die entsprechende Zeit,
R = die Gaskonstante,
T = die absolute Temperatur,
N = die Anzahl der Moleküle in 1 g/Mol,
k = die Viskosität des Lösungsmittels,
P = den Radius des (kugelförmig gedachten) Teilchens — alles in C. G. S.-Einheiten —

bedeuten, oder nach der von mir in dem zitierten Aufsatz benutzten Schreibweise:

$$4A = \sqrt{\tau}\sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{3\pi\eta P}},$$

wo

$$\Delta x = 4A,\quad t = \tau,\quad k = \eta$$

sind.

Bei meinen Beobachtungen waren

$$P = \text{konst.},\quad T = \text{konst.}$$

Da übrigens R, N, π ihrer Natur nach Konstante sind, so lässt sich in diesem Falle die Einsteinsche Formel folgendermaassen schreiben:

$$A = C_1\sqrt{\frac{\tau}{\eta}}$$

1) Nr. 47, S. 853 (1906).
2) Siehe l. c. Zusammenfassung, S. 859.
3) Vergl. auch Drudes Ann. **8**, 708 (1902); **9**, 415 (1902); **11**, 170 (1903); **14**, 354 (1904); **17**, 132, 891 (1905); **18**, 639 (1905); **19**, 289 (1906).

1) Vergl. auch M. Gouy, Journ. de Phys. [2] **7**, 561 (1888).

und nach einer einfachen Transformation:

$$\frac{A}{\tau} = C_2 \cdot \frac{1}{A\eta}.$$

Von mir ist experimentell gefunden;

$$\frac{A}{\tau} = \text{konst.}$$

Es muss also

$$C_2 \cdot \frac{1}{A\eta} = \text{konst.}$$

oder

$$A\eta = \text{konst.}$$

sein.

Letzteres ist nun die Gleichung einer Hyperbel, also eben die von mir auf experimentellem Wege gefundene Beziehung zwischen A und η.

Wir können ferner untersuchen, ob die von mir gefundenen Amplitudwerte mit den aus der Einsteinschen Formel berechneten übereinstimmen.

Es ist

$$R = 8{,}31 \cdot 10^7,$$
$$N = 4 \cdot 10^{23},$$
$$T = 292,$$
$$P = 25 \cdot 10^{-7},$$
$$A = 1{,}27 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{\tau}{\eta}} \text{ cm.}$$

Das Resultat ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Lösungsmittel	τ	$\eta \cdot 10^3$	$A_{gef.} \cdot 10^4$	$A_{ber.} \cdot 10^4$	$C = \frac{A_{gef.}}{A_{ber.}}$
Aceton	0,032	23	3,1	0,50	6,2
Aethylacetat . .	0,028	4,6	2,0	0,31	6,4
Amylacetat . .	0,026	5,9	1,5	0,27	5,6
Wasser	0,013	10,2	1,1	0,14	7,8
n-Propylalkohol	0,009	22,6	0,7	0,04	17,5

Die berechneten Werte sind zwar bedeutend kleiner als die gefundenen, das Verhältnis C zeigt aber gute Konstanz und die Formel von Einstein ist also bis auf eine Konstante mit der Erfahrung übereinstimmend. Die Konstante hat für *n*-Propylalkohol einen sehr abweichenden Wert, was sich aus der Winzigkeit der entsprechenden Amplitude und der damit verknüpften Ungenauigkeit der Beobachtung erklärt. Nehmen wir das Mittel aus den übrigen, so wird

$$C_{med.} = 6{,}5$$

und also

$$A = 1{,}63\sqrt{\tau}\sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta P}} \text{ cm.}$$

Ueber die Gültigkeitsgrenze dieser Formel sind wir noch nicht ganz im klaren. Einstein gibt an, dass dieselbe für kleine Werte von τ nicht mehr gilt. Es scheint mir übrigens, dass die geforderte Beziehung zwischen A, τ und P bei $\eta = \text{konst}$:

$$\frac{A}{\tau} = C_3 \cdot \frac{1}{AP}$$

nur innerhalb beschränkter Intervalle gültig sein kann.

Die gefundenen Uebereinstimmungen, besonders das schöne Gesetz:

$$A\eta = \text{konst.}$$

sind allerdings sehr beachtenswert und sprechen durchaus dafür, dass die Erörterungen von Einstein der Hauptsache nach richtig sind. Die klassischen Formeln der Thermodynamik sind also aller Wahrscheinlichkeit nach nicht in jedem Falle als unbeschränkt gültig zu betrachten.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Dezember 1906.

(Eingegangen: 5. Dezember.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

A. Fauchon-Villeplée. D. R.-P. Nr. 177177, Kl. 12h, Gruppe 9. Patentiert vom 21. 9. 04 ab, ausgegeben am 13. 10. 06. Priorität gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83/14. 12. 00 auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 30. 10. 03. Elektrischer, durch **Induktionsströme** beheizter **Ofen** in Gestalt einer Bessemerbirne. In den bekannten Induktionsöfen wird, abgesehen von Vorrichtungen zur Erwärmung kleiner Gegenstände, wie Lötkolben, Plätteisen, Teekessel u. s. w. meist nur ein Teil der zu erhitzenden Beschickung, ein mit dem Material gefüllter Kanal oder Röhre durch Induktionsströme erhitzt, wodurch die Erhitzung des Materials nicht gleichmässig wird. In vorliegender Erfindung soll das ganze Material von Induktionsströmen durchflossen werden. Fig. 368 zeigt die Anordnung im Querschnitt, Fig. 369 im Grundriss. Die Bessemerbirne F ist von einer lamellierten Armatur A umgeben, mit Polstücken B und C, auf denen die vom Wechselstrom durchflossenen Spulen D und E angebracht sind. Der Ofen lässt sich um die Drehachsen S und H drehen. H ist hohl und trägt die Düse J (auch mehrere Düsen) zum Einblasen von Luft in die schmelzende Masse. Der Wechselstrom erzeugt die Kraftlinien, die den Weg $BACFB$ nehmen, also durch das Innere der Birne hindurch, und dadurch entstehen Induktionsströme in der Beschickung der Birne, wie Eisen, Gussstücke, Stahl, Rohstein, Kupfer, Flüssigkeiten u. s. w. und erwärmen sie. Die Beschickung kann aus einzelnen Stücken bestehen, denn in jedem Stück entstehen für sich Induktionsströme und bringen es zum Schmelzen. Die Armatur kann für gewisse Zwecke verlängert werden, wie der obere, gestrichelt gezeichnete Teil andeutet, so dass sie den Hals der Birne umfasst. Ferner kann die Wandung der Birne sehr dünn gemacht werden, was in der Abbildung nicht der Fall ist, da die sie umgebende metallische Armatur das Ganze genügend stabil macht;

dadurch wird der elektrische Wirkungsgrad bedeutend erhöht. Will man mit Drehstrom heizen, so wendet man mehrere Armaturen an. H. D.

Fig. 368.

Fig. 369.

Metallurgiska Patentaktiebolaget, Stockholm. D. R.-P. Nr. 176455, Kl. 21 h, Gruppe 9; Zusatz zum Patent Nr. 126606 vom 8. 9. 00. Patentiert vom 1. 7. 05, längste Dauer 7. 9. 15, ausgegeben am 4. 10. 06. Priorität gemäss Unionsvertrag vom 20. 3. 83/14. 12. 00 auf Grund der Anmeldung in der Schweiz vom 11. 7. 04. **Elektrischer Induktionsofen** nach Patent Nr. 126606. Es handelt sich um den Ofen, bei dem der Magnetkern mit Spule innerhalb des ringförmigen Schmelzraumes liegt. Dabei erwärmt sich aber infolge der Ofenhitze auch die induzierende Vorrichtung, so dass die Isolation der Spulenwindungen oft leidet. Vorliegender Zusatz sieht eine Kühlung dafür vor. Fig. 370 stellt den Ofen im vertikalen, Fig. 371 im horizontalen Schnitt dar. *d* ist der Magnetkern, *e* die ihn erregende Spule. Letztere ist von einem Ringcylinder *f* umgeben, mit den Zu- und Abführungen *h* und *h'* für das Kühlmittel (Luft, Wasser u. s. w.). Der Ringcylinder *f* ist bei *g* offen, damit durch ihn keine Induktionsströme fliessen. Statt eines Kühlcylinders *f* können auch mehrere angebracht sein, auch kann die Verhinderung der Induktionsströme in *f* durch andersartige Unterbrechungen erreicht werden. *f* trennt nun die Spule von dem Mauerwerk *a*, in welchem der ringförmige eigentliche Heizraum *b* liegt, so dass Magnetkern und Spule nicht durch die Hitze leiden. H. D.

G. Gin. D. R.-P. Nr. 177773, Kl. 21 h, Gruppe 6. Patentiert vom 5. 12. 03 ab, ausgegeben am 25. 10. 06. **Elektrischer Ofen mit mehreren durch Zwischenelektroden dauernd hintereinander geschalteten Schmelzstellen.** Der Ofen ist so eingerichtet, dass mehrere Schmelzstellen, wo Lichtbögen überspringen, vorhanden sind, und dass die Entfernung zwischen den einzelnen Blöcken, d. h. die Länge der Lichtbögen alle einzeln reguliert werden können. Fig. 372 zeigt einen Ofen mit vier Schmelzstellen. Der Strom nimmt folgenden Weg: Elektrode *A* ⟶ Schmelzstelle 1 ⟶ leitender Block *B* ⟶ Schmelzstelle 2 ⟶ Block *C* ⟶ Schmelzstelle 3 ⟶ Block *D* ⟶ Schmelzstelle 4 ⟶ Elektrode *E*. *A* und *E* sind senkrecht,

Fig. 370.

Fig. 371.

Fig. 372.

B und *D* seitlich verstellbar. Eine andere Abbildung der Patentschrift zeigt einen Ofen ohne *C*, also mit drei Schmelzstellen. H. D.

G. Gin. D. R.-P. Nr. 175815, Kl. 18b, Gruppe 21. Patentiert vom 3. 1. 05 ab, ausgegeben am 18. 10. 06. Priorität gemäss Unionsvertrag vom 20. 3. 83/14. 12. 00 auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 3. 8. 04. **Elektrischer Ofen zur Erzeugung von Stahl oder zur Herstellung von Metall-Legierungen, in dem die Erhitzung des Metallbades durch dessen Leitungswiderstand beim Durchgang des Stromes bewirkt wird.** Die Oefen, bei denen das Schmelzmaterial einen langen stromdurchflossenen Zickzackkanal bildet, haben die Uebelstände, dass sich nicht grössere Massen in den Ofen bringen lassen, dass die Wände der Kanäle abschmelzen und der Widerstand sich somit ändert, und dass Induktionserscheinungen störend auftreten, wenn man starke Ströme benutzt. Erfinder verlegt die elektrothermische Erhitzung, die Reduktion und die Reinigung in verschiedene Räume, die aber wegen der Wärmeausnutzung möglichst dicht beisammen liegen. Die Zickzackkanäle werden am besten im Boden oder in den

Wänden des eigentlichen Ofenraumes angebracht. Fig. 374 zeigt den Ofen in Aufsicht. *H* sind die zickzackförmig verlaufenden Kanäle (von oben nicht zu sehen und deshalb durch punktierte Linien angedeutet), in denen das zu behandelnde Material vom Strom durchflossen und durch die Joulesche Wärme erhitzt wird. Der hier abgebildete Ofen ist für 7200 Kilowatt berechnet (60000 Amp. und 120 Volt); er kann mit Roheisen aus dem Hoch- oder dem Kupolofen in 24 Stunden etwa 300 bis 350 Tonnen Stahl liefern. Ueber den Kanälen *H* liegen, wie der Längsschnitt (Fig. 373) zeigt, die Räume *I* für die Reduktion und Reinigung, für die die Kanäle als Heizwiderstände wirken. Jeder Herd hat Türen *K* zur Einfüllung des Materials und Abstichlöcher. Als pulation geeignetste Ofenfutter zu wählen. Wenn beim letzten Herd abgestochen wird, so setzt sich das gesamte Metall durch den ganzen Ofen gegen die Abstichöffnung in Bewegung, so dass man bei geeigneter Abmessung des Abstichs und der Chargenzuführung einen kontinuierlichen Betrieb erhält.

H. D.

F. J. Tone. D. R.-P. Nr. 174476, Kl. 40c, Gruppe 6. Patentiert vom 8. 11. 03 ab, ausgegeben am 13. 9. 06. Verfahren zur Gewinnung von Elementen, wie **Silicium, Aluminium,** deren Reduktionstemperatur der Verflüchtigungstemperatur nahe kommt. Ueberschreitet man bei den bekannten Verfahren die Reduktionstemperatur auch nur wenig, so tritt starke Verflüchtigung ein, und es entsteht

Fig. 373.

Fig. 375.

Fig. 374.

Fig. 776.

Elektroden zur Stromzuführung dienen Blöcke *A*, die in Form halbkugeliger Stahlblöcke in die Sohle der mit *H* oder *I* kommunizierenden Vorherde *B* eingesenkt sind. Sie sind mit Kühlkanälen *C* versehen und besitzen bronzene Muffen *D*, die ebenfalls Kühlkanäle *E* haben und an die konzentrisch angeordneten Zuleitungen *G*—*F* angeschlossen sind. Fig. 375 zeigt einen zu Fig. 373 senkrechten Vertikalschnitt und Fig. 376 den Schnitt durch die Vorherde *B*. Man kann das Material in den Kanälen nicht gut über 1850° erwärmen, da sonst die Wände zu sehr leiden; da der fertige Stahl 1600° beim Abstechen haben muss, so ist das Temperaturgefälle von den Kanälen zu den Herden *I* nur 250°. Für die Verarbeitung von Eisen- und Stahlabfällen muss man mindestens fünf aufeinanderfolgende Herde mit dazwischen geschalteten Kanälen haben. Beim Oxydationsverfahren genügen drei, für die Entfernung des *Si* und *Mn*, für die Entkohlung und Entphosphorung und für die Wiederkohlung. Die Trennung der Prozesse gestattet, in jedem Herd das für die betreffende Manipulation geeignetste Ofenfutter zu wählen.

Carbid. Vorliegender Ofen soll das Eintreten der Verflüchtigung verhindern, indem die Reaktionsmassen in einem Widerstandsofen parallel zu einer vertikalen Zone hoher Temperatur geleitet werden, so dass das geschmolzene Material nach unten abfliessen kann, ohne mit der hoch erhitzten Zone in direkte Berührung zu treten; der Reduktionsvorgang verläuft dabei sehr langsam und gleichmässig und lässt den reduzierten Teilchen Zeit, sich zusammenzuballen, wodurch die Verflüchtigung erschwert wird. In der Mitte eines senkrechten, cylinderförmigen Ofens *2* (Fig. 377) befindet sich die Widerstandsäule *9*, die aus Kohlestäben aufgebaut ist, die abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen gelegt sind, so dass zwischen ihnen freie Räume verbleiben. *77* und *88* sind die Stromzuführungen, dicke Kohlen, die nicht heiss werden. Der Boden *3* der Reduktionskammer hat Ablauflöcher *4*, die nach den Sammelräumen *6* führen, in die das geschmolzene Metall ablaufen soll. Die Beschickung, z. B. $SiO_2 + C$, fein verteilt und gut vermengt, wird einfach oben auf den

Ofen geworfen. Die besten Abmessungen sind: Höhe der Widerstandsäule 1,85 m, ausstrahlende Fläche

Fig. 377.

etwa 220 qdm, Energieverbrauch 200 bis 250 Kilowatt, Dimensionen der Kohlenstäbe 13×77×307 mm. Die Reduktion beginnt dann vier bis fünf Stunden nach Anlassen des Ofens und findet nur in einer Entfernung von 150 mm von der Widerstandssäule statt. Die Patentschrift bildet noch einen anderen Ofen ab, in dem mehrere Widerstandssäulen in demselben Ofen liegen und hintereinander geschaltet sind, doch ist die Type mit einer Widerstandsäule vorzuziehen.

H. D.

N. H. M. Dekker. D. R.-P. Nr. 177358, Kl. 40c' Gruppe 12. Patentiert vom 30. 10. 04 ab. ausgegeben am 9. 11. 06. Verfahren zur Reduktion der schwefel-, arsen- oder antimonhaltigen **Metallerze** auf elektrolytischem Wege durch nascierenden Wasserstoff auf der durch Erz bedeckten Kathode. Die Absicht ist, die Erze fortwährend in dünner Schicht und sich stets erneuernd über die Kathoden fliessen zu lassen. Fig. 378 stellt die dazu bestimmte Anordnung im Längsschnitt, Fig. 379 im Querschnitt (Schnitt *DC* der Fig. 378) dar. Der Apparat ist ein rechteckiger Kasten *18*, der um die Wellenzapfen *23* drehbar ist. Parallel zu der einen Seitenwand und zueinander liegen darin eine Anzahl von Elektroden *19*, *20*, abwechselnd Anoden und Kathoden. Sie sind an Platten *26* befestigt, zu denen Ringe *27* und *28* mit den auf ihnen schleifenden Bürsten *29* und *30* die Zuleitung bilden. Der ganze Kasten wird mittels Riemenscheibe *34* gedreht, doch bleibt der Wellenzapfen *23* stehen, so dass das für den Gasabzug bestimmte Rohr *31* immer in die Höhe ragt und ausserhalb der Flüssigkeit bleibt. Bei jeder halben Umdrehung gleitet das fein gemahlene Erz zufolge der Schwere auf den Elektroden entlang. Stromdichte zu Anfang nicht mehr als 25 Amp/qdm, Spannung 5 bis 6 Volt. Je nach der Natur des Erzes dient als Elektrolyt eine zehnprozentige Lösung

Fig. 378.

Fig. 379.

von SO_2 oder eine gleichartige Lösung von Alkalihydroxyd. Die Elektroden bestehen aus Graphit, *Pb* oder *Pt*.

H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachnahme bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 6. Dezember 1906:

1b. Z. 4985. Förderband für magnetische Scheider mit zwei übereinander liegenden Polen, zwischen welchen das Band hindurchgeführt wird. A. Zöller, Bonn a. Rh. 3. 7. 06.

12o. F. 21309. Verfahren zur Herstellung von Aether aus Alkohol und Schwefelsäure. F. Fritsche, Briesnitz bei Dresden. 15. 2. 06.

21b. A. 12790. Einrichtung zur Abführung des Knallgases aus elektrischen Sammlerbatterieen mittels über die Zellen hinweggeführter Luft. Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. 27. 1. 06.

21h. B. 43553. Verfahren zur elektrischen Schweissung von Kesselschüssen, Rohren und ähnlichen Werkstücken mittels in ihnen erzeugter Induktionsströme. E. Bier, London. 4. 7. 06.

40a. W. 23244. Ofen zur Behandlung antimonhaltiger Golderze und anderer schwer zu verarbeitender Erze. W. P. Wynne und J. H. Grant, Ballarat, Austr. 5. 1. 05.

40c. B. 37 145. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetall-Legierungen oder -Amalgamen, bezw. Leichtmetall-Hydraten oder -Oxyden. H. S. Blackmore, Mount Vernon, und E. A. Byrnes, Washington. 9. 5. 04.

40c. St. 9583. Verfahren und Ofen zum Verhütten von bleiischen Zinkerzen, bezw. zinkischen Bleierzen durch Reduktion mit Kohle. A. Stansfield, Montreal, und L. B. Reynolds, Waterford, Kanada. 2. 6. 05.

48a. L. 21349. Vorrichtung zum Reinigen von Draht oder Rundstangen vor dem Galvanisieren. M. Löwenstein und A. Scharnke, Frankfurt a. M. 24. 7. 05.

48b. H. 36842. Vorrichtung zur Herstellung metallischer Ueberzüge auf Blechen und dergl., bei welcher die Bleche zwischen Führungen durch das Metallbad nach den am Austrittsende liegenden Walzenpaaren geleitet werden. J. W. Hughes, London, und G. Palmer, Llanelly, Engl. 5. 1. 06. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Unionsvertrage vom 20. 3. 83, bezw. 14. 12. 00 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Grossbritannien vom 6. 1. 05 anerkannt.)

Vom 10. Dezember 1906:

21c. M. 29474. Vorrichtung zur Verringerung des Widerstandes von Funkenstrecken mit grossem Elektrodenabstand. Maschinenfabrik Oerlikon, Oerlikon, Schweiz. 26. 3. 06.

48a. B. 43999. Verfahren zur Herstellung eines aus Cyanalkalidoppelsalz bestehenden Elektrolyten in fester, beständiger Form. A. Barth, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen. 3. 9. 06.

Patentversagungen.

(Auf die nachstehend bezeichnete, im Reichsanzeiger an dem angegebenen Tage bekannt gemachte Anmeldung ist ein Patent versagt. Die Wirkungen des einstweiligen Schutzes gelten als nicht eingetreten.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 10. Dezember 1906:

21f. P. 17819. Bogenlichtkohle mit galvanischem Metallüberzug zur Verminderung des Leitungswiderstandes. 12. 4. 06.

Patenterteilungen.

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 10. Dezember 1906:

12h. 180290. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Entladungen, bei der eine drehbare leitende Welle mit einer Anzahl von ihr abstehender regelmässig verteilter Elektroden versehen ist, die an einer Reihe von ringsum angeordneten nicht umlaufenden Gegenelektroden vorbeigeführt werden. Société Anonyme d'Electricité et d'Automobiles Mors, Paris. 28. 4. 05.

12o. 180202. Verfahren zur Darstellung von Alkoxylglykolen; Zus. z. Pat. 177615. A. Béhal und M. Sommelet, Paris. 29. 4. 04.

12o. 180203. Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23. 7. 05.

12o. 180204. Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23. 7. 05.

12p. 180394. Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. 14. 8. 04.

12p. 180395. Verfahren zur Darstellung von saurem und neutralem Cotarninphtalat; Zus. z. Pat. 175079. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 11. 2. 05.

12q. 180291. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Pat. 179627. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10. 1. 05.

12q. 180292. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aminobenzoësäurealkaminestern; Zus. z. Pat. 179627. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 24. 8. 05.

21a. 180257. Verfahren zur elektrolytischen Aufnahme und Wiedergabe von Lauten. J. Palla, Prag. 18. 3. 05.

21b. 180220. Für Quecksilberkontakt eingerichtete Elektrode für Bleisammler. G. Dreihardt, Hamburg-Eimsbüttel. 11. 6. 05.

21b. 180221. Aus aufsaugefähigem Stoff bestehende Umhüllung für elektrische Taschensammler. Gülcher Accumulatoren-Fabrik, G. m. b. H. 10. 12. 05.

21e. 180230. Verfahren und Einrichtung zum Messen elektrischer Ströme durch Elektrolyse. C. O. Bastian und G. Calvert, London. 23. 3. 06.

21h. 180227. Elektrischer Transformatorofen. O. Frick, Saltsjöbaden, Schweden. 6. 12. 04.

40a. 180307. Verfahren der Zugutemachung kupferkieshaltiger Erze durch Erhitzung ohne oder mit geringer Luftzufuhr und unter Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels. O. Frölich, Berlin. 8. 8. 03.

48a. 180389. Vorrichtung zur Erzeugung von Ueberzügen auf elektrolytischem Wege in ununterbrochenem Betriebe unter Benutzung eines fortschreitend durch einen Niederschlagsbehälter bewegten und über geeignete Führungen geleiteten biegsamen metallischen Bandes. T. A. Edison, Llewellyn Park, New Jersey, V. St. A. 11. 12. 04.

ENGLISCHE PATENTE.

Vollständige Beschreibungen angenommen.

(Gedruckte Kopieen der im folgenden genannten Beschreibungen sind käuflich beim Patent Office, 25 Southampton Buildings, Chancery Lane. Einsprüche sind innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung in dem „Illustrated Official Journal" zulässig.)

Bekannt gemacht im „Ill. Off. Journ." vom 14. November 1906:

1905.

23319. Beaumont. Apparat zur Gewinnung von Gold aus zerkleinerten Erzen.

26813A. Ashcroft. Elektrolyse von metallischen Verbindungen oder Erzen (Datum, nach internationalem Uebereinkommen angesetzt, 22. 11. 05).

1906.

12329. Röchling & Rodenhausen. Elektrischer Ofen.

24096. Rheinisch-Nassauische Bergwerks- und Hütten-A.-G., Borchers und Graumann. Verfahren zur direkten Herstellung von metallischem Zink aus Zinksulfid und die Benutzung des Schwefels und Wiedergewinnung des $ZnSO_4$ aus der Desulfurierungsflüssigkeit.

24296. Mahlke & Brion. Elektrischer Apparat zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen.

24577. Machet. Apparat zum Galvanisieren von Eisenblechen.

Vom 21. November 1906:

1905.

23977. Mac Ivor, Fradd und Metals Extraction Corp. Behandlung sulfidischer Erze zur Gewinnung von Zink.

1906.

19718. Toelle. Verfahren zur Darstellung von basischem Bleisulfat.

24806. Ferchland. Elektroden für elektrolytische Zwecke.

Vom 28. November 1906:

1905.

16681. Craig. Apparat zur Erzeugung von O_3 aus O_2 oder Luft und seine Verwendung für Ventilation u. s. w.

1906.

4336. Bingham. Elektrischer Ofen.

4684. Cowper-Coles. Herstellung von Elektrotypieen.

7915. Besser & Co. Elektrolytischer Unterbrecher und Methode, damit zu arbeiten.

BÜCHERSCHAU.

Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographieen. Heft 12. **Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie.** Von Prof. Dr. **G. Jäger.** 121 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn. Braunschweig 1906. Preis geh. 3,50 Mk., in Leinw. 4,10 Mk.

Die kinetische Gastheorie, die seiner Zeit so grosse Fortschritte in der Wissenschaft gezeitigt hat, ist in neuerer Zeit mehr zurückgetreten, wohl zum Teil infolge der Anschauung einer unserer grössten deutschen Chemikerschulen, die ihr zum mindesten keinen Wert beilegt. Von anderer Seite dagegen ist ihr grosser Wert immer wieder betont worden. Das grosse Werk von Boltzmann, „Kinetische Gastheorie“, ist, so hervorragend es auch in jeder Beziehung bekanntlich ist, für einen grossen Prozentsatz unserer Chemiker zu schwer zu lesen, weshalb eine kurze elementare und mehr als Lehrbuch geeignete Form schon lange ein Bedürfnis geworden ist. Ein solches kurzes Lehrbuch ist das vorliegende. Es ist natürlich aber auch nur für den mathematisch gründlich Vorgebildeten verständlich, da sich die Gastheorie ohne Mathematik überhaupt nicht darstellen lässt. Verf. gibt zunächst eine Einleitung mit einem Grundriss der kinetischen Gastheorie, wo die Gesetze von Boyle-Charles, Avogadro, Gay-Lussac, Dalton und Maxwell erläutert werden und die Formeln über Weglängen, Geschwindigkeit, Wärme und Wärmeleitung, Reibung und Diffusion, Molekelgrösse und Virial gegeben werden. Dann behandelt Verf. das Boltzmannsche H-Theorem, das Boltzmannsche Gesetz, Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase, Temperaturkoëffizient der Reibung, Temperatursprung bei der Wärmeleitung, ideale Flüssigkeit, innerer Druck der Flüssigkeiten und Grösse der Molekeln. Dass der Verf. sich nicht nur auf die neueren Fortschritte beschränkt hat, sondern auch die Grundlagen in einer ausgedehnten, etwa die Hälfte des Buches einnehmenden Einleitung eingehend behandelt hat, werden ihm gewiss alle Leser danken. H. D.

Manuel de manipulations d'Electrochimie. Von Dr. **M. C. Marie**-Paris (Institut de Chimie appliquée). Mit Vorwort von Moissan und Zahlentabellen von Noel. XI und 166 S. mit 57 Figuren. Verlag von Dunod & Pinat, Paris. 1906. Preis geh. 8 Frs., kart. 9,50 Frs.

Das vorliegende Buch darf als ein Zeichen des wachsenden Interesses begrüsst werden, das unsere westlichen Nachbarn der bisher nur zu stiefmütterlich behandelten Elektrochemie neuerdings angedeihen lassen. Es ist ein Leitfaden für den Laboratoriumsunterricht und somit ein Beweis, dass man, gedrängt von den Forderungen der Praxis und der in anderen Ländern längst in Blüte stehenden Wissenschaft, nunmehr auch der chemischen Jugend diesen wichtigen Zweig der Chemie zu lehren bestrebt ist, wenn auch Moissan in seinem Vorwort mit einer kleinen reservatio davor warnt, die Elektrochemie als eine Panacee zu betrachten, die alle Fragen zu lösen vermöge.

Der Inhalt zerfällt in drei Teile: I. Die Definitionen der Fachbegriffe, die Gesetze und die Beschreibung der Apparate; II. Beschreibung von Praktikumsversuchen über die grundlegenden Gesetze, anorganische und organische Präparate; III. Numerische Daten. Den Schwerpunkt bildet naturgemäss der zweite Teil, der auch etwa zwei Drittel des Buches beansprucht.

Es entspricht wohl den besonderen Zwecken des Unterrichts am Institut des Verf., dass die speziell präparativen Aufgaben (35) vor den allgemeineren wissenschaftlichen (13) stark in den Vordergrund treten, sonst hätte man mancherlei Aufgaben zur Illustration wichtiger Gesetze wohl noch wünschen können, z. B. zur Anwendung der EMK-Messungen. Das Gebotene ist jedoch in jeder Hinsicht modern und geschickt auseinandergesetzt, so dass das Buch in seiner Heimat — wir haben in unserer Literatur keine fühlbare Lücke — sicherlich willkommen sein wird und mit Recht begrüsst werden darf. R. A.

Handbuch der Elektrochemie: **Die elektrischen Oefen.** Erzeugung von Wärme aus elektrischer Energie und Bau elektrischer Oefen. Von Geh.-Rat Prof. Dr. **Borchers**-Aachen. 2. Auflage. 168 S. mit 278 Figuren. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. Preis 7 Mk.

Die vorliegende Darstellung ist für unseren Leserkreis von besonderem Interesse, und ihr Wert wird dadurch erhöht, dass sie von einem der besten Kenner und erfahrensten Fachmann auf diesem Gebiete herrührt. Sowohl für die Widerstands- wie die Lichtbogenerhitzung sind alle Neuerungen der Technik und der wissenschaftlichen Laboratorien bis auf die neueste Zeit sorgfältig mit berücksichtigt worden, so dass man sich in jeder Hinsicht zuverlässig informieren kann. Die Fülle von lehrreichen Figuren fördern den Zweck des Buches aufs erfolgreichste, und so darf es jedermann angelegentlich empfohlen werden. R. A.

Chemiker-Kalender 1907. Von Dr. **R. Biedermann.** 28 Jahrgang.

Die neue Jahresausgabe des beliebten Buches ist wie immer pünktlich auf dem Platze. Der Referent hat sich im Vorjahre (**11**, 958) bemüht, durch Hervorhebung einiger Einwände zur Verbesserung des Inhalts etwas beizutragen; die heutige Auflage zeigt, dass dies erfolglos war. Es sei also darauf hingewiesen, dass die vorjährige Kritik noch heute wörtlich zutrifft. R. A.

Avogadro and Dalton. The standing in Chemistry of their Hypotheses. Von Dr. **A. N. Meldrum.** Mit Vorwort von Professor Japp-Aberdeen. 113 S. Verlag von W. F. Clay, Edinburgh. 1904.

Die vorliegende Studie zur Geschichte unserer grundlegenden Theorieen ist offenbar von besonderem Wert; denn sie gründet sich, wie der Vorredner mit Recht bemerkt, auf eine ausserodentlich gründliche

Kenntnis der alten Originalliteratur. Wenn wir einen Landsmann Daltons zu dem Resultat gelangen sehen, dass Roscoes „Dalton" deutliche Züge von Charles, Gay-Lussac, Lavoisier zeigt, so ist schon diese Feststellung ein deutliches Zeichen dafür, mit welcher Objektivität hier die geschichtliche Wahrheit angestrebt wird. Die kritische Würdigung, welche der Theorieen, ob Avogadros Molekular- oder Daltons Atomtheorie für die Chemie die wertvollere gewesen ist, führt den Verf. zu einer interessanten Auseinandersetzung mit den älteren und neueren Geschichtsschreibern dieses Gegenstandes, u. a. zu einem von Ostwald in dieser Hinsicht abweichenden Standpunkte. Die Lektüre dieser Monographie muss jedenfalls für alle, die sich für solche geschichtlichen Fragen interessieren, aufs angelegentlichste empfohlen werden. R. A.

Eingelaufene Bücher und Monographieen. (B. f.)

Sammlung Göschen, Nr. 264 und 265: Geschichte der Chemie. Heft I von den ältesten Zeiten bis Lavoisier, Heft II von Lavoisier bis zur Gegenwart. Von Dr. H. Bauer. 91 und 120 S. — Nr. 301: Physikalische Messungsmethoden. Von W. Bahrdt. 147 S. mit 49 Figuren. Verlag der G. J. Göschenschen Verlagshandlung. 1906. Preis jeder Nummer 0,80 Mk.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Unter Mitarbeit mehrerer Fachgenossen herausgegeben von J. Stark. III. Band, 3. Heft.

Eingelaufene Preislisten u. s. w.

Die Werkstätte für wissenschaftliche Präzisionsinstrumente Spindler & Hoyer-Göttingen sandte uns ihre Preisliste XVII über Apparate für luftelektrische Untersuchungen. Die Preisliste enthält folgende Abhandlungen in deutscher, englischer und französischer Sprache mit den dazu gehörigen Figuren: Dr. H. Gerdien, Apparat zur absoluten Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Luft; Dr. H. Gerdien, Apparat zur Messung des Potentialgefälles; Dr. H. Gerdien, Apparat zur Messung der Niederschlagselektrizität; Dr. H. Gerdien, Elektrometer zu Untersuchungen über radioaktive Induktionen; Dr. H. W. Schmidt, Elektrometer für radioaktive Messungen, Elektrometer mit zwei Messbereichen; Dr. H. Gerdien, Kondensator; Dr. F. Krüger, Batterie für elektrostatische Messungen; Prof. Dr. Wiechert, Meteoroskop mit photographischer Kamera, dazu Stereoskop. — Die Preisliste beschreibt ausserdem noch Normalkapazitäten, Zambonische Säulen, Stereoskop nach Wiechert, Anemometer nach Gerdien und Wiechert, Libellenprüfer nach Wiechert.

Die Buchhandlung L. Fritsch in München sandte uns ihren polytechnischen Katalog von empfehlenswerten Büchern, den man für 20 Pf. käuflich erhalten kann. Der Katalog legt ein Hauptgewicht auf sorgsame Einteilung der Bücher ihrem Inhalt entsprechend in Haupt- und Unterabteilungen.

W. C. Heraeus sandte eine kleine Broschüre über Quarz-Quecksilberlampen für wissenschaftliche Untersuchungen (vergl. Küch und Retschinsky, Ann. Phys. [4] **20**).

Die Elektrische Licht- und Kraftanlagen-A.-G. sandte uns ihren Geschäftsbericht vom 1. 10. 05 bis 30. 9. 06. Derselbe enthält eine Aufzählung der Unternehmungen, an der sich die A.-G. beteiligt hat, sowie eine Bilanz; der Abschluss gibt einen verfügbaren Gewinn von 1700000 Mk. an, von dem 7% Dividende ausgezahlt wurden.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Basel (Universität). Dr. E. Beuttner habilitierte sich für Pharmazie.

Berlin (Patentamt). Der Chemiker Dr. Burkhardt wurde auf weitere fünf Jahre zum nichtständigen Mitglied ernannt.

Brünn (Technische Hochschule). Der a. o. Professor für Physik Dr. V. Novak wurde zum o. Professor ernannt.

München (Universität). Der Professor der Chemie Dr. W. Königs ist gestorben.

Philadelphia. Der bekannte Metallurg und Direktor der New Jersey Zink-Co., J. P. Wetherill, starb im Alter von 62 Jahren.

Wien. Zur 70. Geburtstagsfeier von Hofrat Prof. Dr. A. Lieben soll eine Festschrift ausgegeben werden, zu der eine grosse Anzahl namhafter Forscher Beiträge zu liefern beabsichtigen. — (Universität.) Die Privatdozenten Dr. T. Panzer (medizin. Chemie), Dr. O. Loewi (Pharmakologie) und Dr. O. Ritter von Fürth (angew. medizin. Chemie) wurden zu a. o. Professoren ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin W. 35, Karlsbad 26a, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 1080. Gehrenbeck, Dr. phil. Clemens, vereid. Handels-Chemiker, Halle a. S., Magdeburger Strasse 34; durch Julius Wagner.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1134. Klimmer, Dr. Kurt, Direktor der Solvaywerke, Osternienburg, Post Trebbichau bei Cöthen.

„ 1135. Brunner, Alfred, Diplom-Chemiker, Manchester, 18 Oak Road, Higher Crumpsall.

„ 1136. Dain, Henry, Licencié és science, 5 rue Perignon, Paris 15c.

„ 1137. Frary, Francis C., Berlin NW., Luisenstrasse 67, III.

„ 1138. Genthe, Dr. A., Leipzig, Linné-Strasse 2.

„ 1139. Jüttner, Oberlehrer Dr. F., Breslau, Wilhelmsufer.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. H. Danneel in Friedrichshagen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Namenfolge

des

12. Bandes der Zeitschrift für Elektrochemie.

Die in Klammern ( ) stehenden Zahlen verweisen auf Patentnachrichten oder Literaturhinweise ohne besprechenden Text.

Namenregister zu den Personalnachrichten.

Sachfolge.

ZEITSCHRIFT
FÜR
ELEKTROCHEMIE
UND
ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Herausgegeben
von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie
unter Leitung von
Prof. Dr. **R. ABEGG** in Breslau und Dr. **H. DANNEEL** in Friedrichshagen.
Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 28. Dezember 1906. Nr. 52.

Nachrichten über Bezugsbedingungen, Redaktionsordnung u. s. w. finden sich vor der Inhaltsangabe S. 2 des Umschlages.

Verantwortlich für den Inseratenteil: W. Bode in Berlin, Zimmerstr. 37/41. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.